
Temperaturabhängige Adsorptionskalorimetrie zur Analyse mikroskopischer Vorgänge auf einkristallinen Metalloberflächen

Temperature dependent Single Crystal Adsorption Calorimetry for the
examination of microscopic processes on metal surfaces

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Peter Hörtz aus Darmstadt

Darmstadt, 2015 — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl Institut für Anorganische
und Physikalische Chemie

Temperaturabhängige Adsorptionskalorimetrie zur
Analyse mikroskopischer Vorgänge auf einkristallinen
Metalloberflächen

Temperature dependent Single Crystal Adsorption Calorimetry for the
examination of microscopic processes on metal surfaces

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Peter Hörtz
aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Korreferent: Prof. Dr. Christian Hess

Tag der Einreichung: 11.05.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2015

Darmstadt 2015



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 24. Juli 2015

(Peter Hörtz)

*Die besten Dinge im Leben sind
nicht die, die man für Geld be-
kommt.*

Albert Einstein

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Rolf Schäfer für seine umfangreiche Betreuung, tatkräftige Hilfe und kompetente Unterstützung während der gesamten Zeit meiner Doktorarbeit. Seine Tür stand immer offen für mich, sowohl für inspirierende fachliche, als auch für persönliche Gespräche, die mir beide in den oft schwierigen Phasen meiner Arbeit sehr weiter geholfen haben. Seine überaus angenehme Art die Arbeitsgruppe zu leiten führte zu einem sehr positiven Arbeitsklima, in dem ich immer gerne und mit Freude gearbeitet habe. An dieser Stelle müssen zudem die unvergleichbar leckeren Mettwürstchen erwähnt werden, die er des Öfteren aus seiner Heimat mitbrachte, und die bei den obligatorischen Grillabenden die Stimmung der gesamten Gruppe immer wieder aufs Neue aufhellten.

Mein zweiter Dank geht an die ehemaligen und aktuellen Mitarbeiter unserer Arbeitsgruppe, die während der Zeit meiner Promotion zu Freunden wurden und mich durch zahlreiche Diskussionen, konstruktive Ratschläge und ein immer offenes Ohr in jeglichen Situationen unterstützt haben. Die Atmosphäre zwischen uns Mitarbeitern war immer sehr angenehm, gelassen und freundschaftlich und führte des Öfteren zu sehr lustigen und harmonischen Get-togethers. All dies führte dazu, dass ich immer gerne ins Büro bzw. Labor gekommen bin, auch wenn ich durch die Apparatur, gelinde gesagt, ein wenig genervt war. Ich danke hierfür Dr. Benjamin Waldschmidt, Dr. Sven Heiles, Dr. Urban Rohrmann, Ali Shayeghi, Stephan Krähling, Daniel Götz und Ben Elger. Ein spezieller Dank gilt dabei Dr. Alexander Schießler, der die SCAC-Apparatur aufgebaut, und mich während meiner Diplomarbeit betreut und in weiten Teilen meiner Doktorarbeit kompetent und engagiert unterstützt hat. Des Weiteren bedanke ich mich bei den Werkstätten des Eduard-Zintl-Instituts für die Planung und Konstruktion verschiedenster mechanischer und elektrischer Bauteile. Ein sehr persönlicher und inniger Dank gilt meiner Freundin Julia, die mir in den sehr schwierigen Phasen meiner Doktorarbeit immer Kraft und Halt gegeben hat und durch deren Unterstützung ich erst so weit kommen konnte. Sie war immer für mich da, stand immer liebevoll und mit voller Hingabe an meiner Seite und hat sich in den auch schönen und erfolgreichen Momenten meiner Arbeit immer für mich mitfreuen können.

Ein riesen Dank auch an meine Familie, an meine Eltern Helga und Bernd, an meinen Bruder Martin und meine Schwägerin Inga für die vielen hilfreichen und auf-

munternden Worte und ihren beispiellosen Rückhalt in allerlei Hinsicht, nicht nur während meiner Promotion, sondern auch weit darüber hinaus.

Außerdem möchte ich mich bei all meinen Freunden bedanken, bei denen ich immer auf ein offenes Ohr und eine große Hilfsbereitschaft gestoßen bin und die ich zu jeder Zeit um Rat fragen konnte. Ihr ward und seid für mich mein Fels in der Brandung. Ein besonderer Dank gilt hier Patrick Kustusch und Patrik Merbach.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Adsorption verschiedener gasförmiger Komponenten auf einer einkristallinen Pt(111) Oberfläche mikrokalerimetrisch untersucht. Mit Hilfe der Einkristall-Adsorptionskalorimetrie (Single Crystal Adsorption Calorimetry, SCAC) konnten bedeckungsgradabhängige molare Standard-Adsorptionsenthalpien für unterschiedliche Systeme erhalten, und somit eine Vielzahl an thermodynamischen, strukturellen und kinetischen Informationen über die entsprechenden Adsorptionsprozesse gewonnen werden.

Durch den Vergleich von mikrokalerimetrischen Untersuchungen von Benzol (C_6H_6), Acetonitril (CH_3CN) und Benzonitril (C_6H_5CN) auf Pt(111) bei 300 K mit verschiedenen experimentellen und theoretischen Arbeiten konnten strukturelle Rückschlüsse über die Adsorptionszustände der einzelnen Adsorbate gezogen werden. So bestätigen die in dieser Arbeit gemessenen bedeckungsgradabhängigen molaren Adsorptionswärmen für Acetonitril eine Koordination über die Nitrilgruppe, bei der in einem η^2 -Zustand sowohl das C-, als auch das N-Atom kovalent an die Oberfläche bindet. Ein Vergleich der anfänglichen Adsorptionsenthalpien von 194 kJ/mol für Benzol und 103 kJ/mol für Acetonitril mit den recht hohen 325 kJ/mol für Benzonitril lässt auf einen stark gebundenen Adsorptionszustand des Benzonitrils und eine durch die Adsorption induzierte Rekonstruktion der Platinoberfläche schließen, sodass sowohl der Phenylring als auch die Nitrilgruppe kovalent an das Substrat binden. Eine quantitative Analyse der bedeckungsgradabhängigen Haftkoeffizienten mit Hilfe des Kisliuk-Modells lieferte zudem kinetische Informationen über die auf der Oberfläche ablaufenden Adsorptionsprozesse der betrachteten Nitrile. So wird im Fall des Acetonitrils ein unbeweglicher Vorstufenzustand gefunden, wohingegen dieser bei Benzonitril sehr beweglich zu sein scheint. Es konnte gezeigt werden, dass ein Benzonitrilmolekül auf Pt(111) bei 300 K im Mittel mehr als 10 mal seinen Platz wechselt, bevor es auf der Oberfläche chemisorbiert wird.

Um sowohl die Systemvielfalt zu erhöhen, als auch temperaturabhängige thermodynamische Größen untersuchen und bestimmen zu können, wurde die bestehende SCAC-Apparatur im Rahmen dieser Arbeit um ein Kühlsystem erweitert. Dieses wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben, charakterisiert und mit Hilfe des Modellsystems CO/Pt(111) getestet.

Mit dem neuen Tieftemperatur-SCAC Aufbau wurde eine detaillierte temperaturabhängige Untersuchung des Systems CO/Pt(111) durchgeführt, in dem die molaren Adsorptionseenthalpien und die Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Bedeckung bei 150 K, 250 K, 300 K und 350 K gemessen und interpretiert wurden. Signifikante temperaturabhängige Änderungen in den Adsorptionswärmen in dem Bedeckungsbereich zwischen $\theta_{abs}=0,1-0,5$ ML werden auf eine sprunghafte Erhöhung der Wärmekapazität durch strukturelle Veränderungen innerhalb der adsorbierten CO-Phase zurückgeführt. Dabei kommt es bei einer Bedeckung von 0,1-0,365 ML zu einer Ausbildung bzw. Auflösung einer geordneten hexagonalen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus einer bzw. in eine ungeordnete fluide Phase. Bei höheren Bedeckungen von 0,365-0,5 ML ist dagegen ein entsprechender Phasenübergang aus bzw. in eine kubische $c(4 \times 2)2CO$ Struktur zu beobachten.

Zudem wurde das Strahlprofil der verwendeten gepulsten Molekularstrahlquelle vermessen, um durch einen Vergleich mit einem geeigneten theoretischen Modell zu belegen, dass es sich um einen effusiven Molekularstrahl handelt. Aus der Kenntnis der Temperatur der gasförmigen Komponente im Reservoir können daraus die Adsorptionseenthalpien entsprechend korrigiert werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Apparativer Aufbau	5
2.1	Aufbau der Apparatur	6
2.2	Untersuchung des Molekularstrahlprofils	13
2.3	Kühleinheit	14
3	Durchführung der SCAC Experimente	17
3.1	Probenpräparation und Reinigung	17
3.2	Oberflächenanalyse mittels AES und LEED	20
3.2.1	Auger Elektron Spektroskopie - AES	21
3.2.2	Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED	22
3.3	Theorie und Prinzip der Messung von Adsorptionswärmen	24
3.3.1	Haftkoeffizient und Bedeckung	25
3.3.2	Molare Adsorptionsenthalpien	30
4	Experimentelle Voruntersuchungen	35
4.1	Molekularstrahlprofil	35
4.1.1	Molekularstrahl mit Lochblende	35
4.1.2	Theorie der effusiven Molekularstrahlen	37
4.1.3	Molekularstrahl ohne Lochblende	39
4.2	Leistungsfähigkeit der Kühleinheit	44
5	SCAC Ergebnisse und Diskussion	51
5.1	Benzonitril, Acetonitril und Benzol auf Pt(111) bei 300 K	51
5.1.1	Molare Adsorptionsenthalpien	51
5.1.2	Haftkoeffizient	58
5.2	CO auf Pt(111) zwischen 150 K und 350 K	62
5.2.1	Molare Adsorptionsenthalpien	62
5.2.2	Haftkoeffizient	67
6	Ausblick	71

1 Einleitung

Die Oberflächenforschung ist ein weitreichendes und spannendes Fachgebiet, das sich sowohl mit den physikalischen Eigenschaften von, als auch mit dem Ablauf chemischer Reaktionen an Oberflächen beschäftigt. Deren physikalisch-chemische Eigenschaften sind oft komplex und unterscheiden sich meist grundlegend von denen des entsprechenden Festkörpers. Auch deshalb ist die Untersuchung von bzw. an Oberflächen, obwohl schon über 200 Jahre alt, noch immer Gegenstand intensiver Forschung und Quelle angeregter wissenschaftlicher Diskussionen. Zudem sind vor allem über die letzten Jahrzehnte eine Vielzahl neuer experimenteller Methoden entwickelt, bzw. bereits bestehende Methoden optimiert worden, um die Physik und Chemie von/an Oberflächen besser verstehen zu können [1–3].

Ein spezieller Bereich der Oberflächenforschung ist dabei die heterogene Katalyse, die ein zentrales und bedeutendes Feld moderner Chemie darstellt. Durch das Herabsetzen der Aktivierungsenergie von chemischen Reaktionen fluider Reaktanten an Grenzflächen aktiver Materialien werden eine Vielzahl chemischer Reaktionen unter anwendbaren Bedingungen überhaupt erst zugänglich. Vor allem in der chemischen Industrie findet die heterogene Katalyse deshalb große Anwendung, da durch den Einsatz eines geeigneten Katalysators technologisch relevante chemische Reaktionen industriell nutzbar gemacht, und deren technische Prozesse in vielerlei Hinsicht signifikant optimiert werden.

Ein bedeutendes Beispiel heterogener Katalyse in der Industrie stellt die großtechnische Synthese von Ammoniak (NH_3) aus den entsprechenden Elementen Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2) dar, bei der ein komplexer Eisenoxid-Mischkatalysator aus Fe_3O_4 , K_2O , CaO , Al_2O_3 und SiO_2 für die optimale Ausbeute des Produkts sorgt. Ammoniak ist der Grundbaustein für viele breit eingesetzte Chemikalien wie Salpetersäure, Ammoniumsalze (Dünger) oder Harnstoffharze (Klebstoffe), weshalb die Entwicklung und Optimierung des sog. Haber-Bosch-Verfahrens sowie die Aufklärung der zugrunde liegenden chemischen Prozesse durch Ertl *et al.* zu insgesamt drei Nobelpreisen führte [4].

Eine weitere Anwendung findet die heterogene Katalyse beim sog. katalytischen Reforming, bei dem Alkane und Cycloalkane von Erdölfraktionen durch verschiedene Prozesse zu verzweigten Alkanen und aromatischen Verbindungen umgewandelt werden, um somit die Oktanzahl und damit die Effizienz der resultierenden

Kraftstoffe zu steigern. Als Katalysator werden dort zumeist Platin-Rhenium-, oder Platin-Iridium-Partikel verwendet [4].

Eines der bekanntesten Einsatzgebiete der heterogenen Katalyse stellt der Dreiwegekatalysator jedes modernen Autos dar, der für die schnelle und effiziente Umsetzung der giftigen und schädlichen Abgase von CO , NO_x und C_xH_y in die unbedenklichen Komponenten CO_2 , N_2 und H_2O sorgt. Dabei kommt ein komplex aufgebauter Katalysator aus porösem Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Ceroxid (CeO_2) zum Einsatz, in dem sich Spuren von aktivem Platin und Rhodium befinden [4].

Die Grundlage und einer der ersten Schritte jedes heterogen-katalysierten Prozesses ist die Adsorption der Edukte auf der Oberfläche des aktiven Materials. Je nach System und Bedingungen können zwei Grenzfälle verschiedener Reaktionsmechanismen auf Oberflächen unterschieden werden. Beim Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood adsorbieren alle Reaktionspartner auf der Oberfläche, um dort zum Produkt zu reagieren und anschließend von der Oberfläche zu desorbieren. Bei Reaktionen nach Eley-Rideal adsorbiert dagegen nur ein Teil der Edukte auf der Oberfläche und reagiert mit den entsprechenden, sich in der Gasphase befindenden Reaktionspartnern, wenn diese auf die Oberfläche treffen. In jedem Fall ist die Bindung zwischen dem Reaktanten und der Oberfläche für die katalytische Wirkung von zentraler Bedeutung, da durch den modifizierten elektronischen Zustand des Adsorbat-Substrat-Komplexes die entsprechende Potenzialhyperfläche dahingehend beeinflusst wird, dass eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie zu einer oft deutlichen Beschleunigung der Reaktion führt. Dabei spielt vor allem die Stärke der Adsorbat-Substrat-Bindung eine zentrale und bedeutende Rolle in heterogen-katalysierten Prozessen. So ist bei zu kleinen Bindungsstärken die Interaktion mit der Oberfläche zu gering, sodass keine katalytische Aktivität zu beobachten ist. Bei zu hohen Bindungsstärken wird dagegen die Oberfläche des Katalysators blockiert und dieser dadurch inaktiv. Für jedes System existiert somit ein Optimum, um eine möglichst große Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute der Oberflächenreaktion zu erhalten. Ein direktes Maß für die Stärke einer Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche ist dabei die Adsorptionswärme bzw. Adsorptionsenthalpie.

Die experimentelle Untersuchung dieser Adsorptionswärmen einfacher Modellsysteme ist somit ein erster Schritt hin zu einem besseren Verständnis der auf der Oberfläche ablaufenden, mikroskopischen Prozesse und stellt eine wichtige Grundvoraussetzung zur Optimierung und Neuentwicklung industrieller Katalysatoren dar. Zwei bekannte und häufig angewandte Methoden zur Untersuchung von Adsorptionswärmen sind die Temperatur-programmierte Desorption (TPD) und die Clausius-Clapeyron-Analyse von Adsorptionsisothermen unter Gleichgewichtsbedingungen. Im Falle der TPD nutzt man die Desorptionskinetik der auf der Oberfläche adsorbier-

ten Moleküle unter sukzessiver Erhöhung der Temperatur aus, um mit Hilfe einer geeigneten kinetischen Theorie die Bindungsenergie der Adsorbate zu bestimmen. Die Clausius-Clapeyron-Analyse stellt dagegen ein thermodynamisches Modell dar, bei dem für eine Vielzahl an Temperaturen der Gleichgewichts-Partialdruck über der Oberfläche in Abhängigkeit der Bedeckung gemessen wird, um daraus mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung die Adsorptionswärme in Abhängigkeit der Bedeckung zu erhalten. Beide Methoden sind jedoch auf die Reversibilität der entsprechenden Systeme angewiesen, was deren Einsatzmöglichkeiten deutlich einschränkt, sodass beispielsweise Oberflächenreaktionen nicht untersucht werden können. Zudem basieren beide Experimente auf kinetischen und thermodynamischen Modellen, die teilweise von Annahmen und sensiblen Parametern abhängen, wodurch die Aussagekraft beider Methoden signifikant beschränkt werden kann.

Die mikrokalorimetrische Untersuchung von Adsorptionsprozessen gasförmiger Adsorbate an einkristallinen Oberflächen (Einkristall-Adsorptionskalorimetrie oder Single Crystal Adsorption Calorimetry, SCAC) ist dagegen in der Lage, bedeckungsgradabhängige Adsorptionswärmen direkt zu messen, wodurch prinzipiell jedes thermodynamisch stabile System (reversibel oder irreversibel) ohne die Verwendung jeglicher Modelle oder Annahmen untersucht werden kann. Die Methode der SCAC wurde von der Gruppe um D. King entwickelt [5–9] und wird bis heute erfolgreich in der Untersuchung und Aufklärung mikroskopischer Adsorptionsvorgänge verschiedenster Systeme angewandt (siehe unten).

Die Anzahl der auf einer dünnen Einkristallfolie adsorbierten Moleküle wurde mit Hilfe einer gepulsten Molekularstrahlquelle und einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) bestimmt. Dabei diente ein Quecksilber-Cadmium-Tellur-Detektor (MCT) als Wärmesensor, der die von der Probe emittierte Infrarotstrahlung infolge des Adsorptionsprozesses detektierte. C.T. Campbell *et al.* verbesserten den Wärmesensor, indem sie eine pyroelektrische Polymerfolie aus Polyvinylidenfluorid (β -PVDF) einsetzten, die vorsichtig von hinten an die Einkristallfolie gepresst wird [10–13]. Die durch den Adsorptionsprozess in die Einkristallfolie eingetragene Wärme führt zu einer Temperaturerhöhung der Probe, die auf die PVDF-Folie übertragen wird. Aufgrund ihrer elektrischen Pyroelektrizität reagiert die Polymerfolie mit einer Änderung ihrer Polarisierung und erzeugt dadurch einen messbaren, zur eingetragenen Wärmemenge proportionalen, pyroelektrischen Strom. Diese Entwicklung führte zu einer signifikanten Erhöhung der Sensitivität des Wärmesensors, die nicht nur die Messgenauigkeit deutlich steigerte, sondern zudem die Bestimmung von Adsorptionswärmen an dickeren Einkristallen bis zu 125 μm ermöglichte [12, 14–20]. Weitere experimentelle Verbesserungen und Erweiterungen von Campbell *et al.*, Freund *et al.*, Schuster *et al.* und Schäfer *et al.* eröffneten neue Möglichkeiten [21]. So

wurden gerade in den letzten Jahren eine Vielzahl komplexer, katalytisch hoch interessanter Systeme mikrokalorimetrisch untersucht, wobei hier unter anderem die Adsorption von CO und O₂ auf geträgerten Palladium-Nanopartikel genannt werden kann [22–28]. Mit Hilfe der SCAC-Methode konnten zudem Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsenthalpien einzelner Elementarreaktionen für zweistufige Oberflächenprozesse ermittelt werden [20, 29]. Außerdem konnten Reaktionsenthalpiediagramme und thermodynamische Kreisprozesse entwickelt werden, beides wichtige Instrumente zur detaillierten Aufklärung der ablaufenden, mikroskopischen Oberflächenprozesse [20, 29–33].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Adsorption von Benzonitril und Acetonitril auf einem Pt(111)-Einkristall bei Raumtemperatur mikrokalorimetrisch mit Hilfe von SCAC-Experimenten untersucht, um zum einen ein grundlegendes Verständnis für die Einflüsse aromatischer Systeme und funktioneller Gruppen auf den Adsorptionsprozess zu erhalten und zum anderen die strukturelle Orientierung der betrachteten, auf der Oberfläche adsorbierten Nitrile, zu bestimmen. Zudem wird eine selbst entwickelte, kompakte Kühleinheit vorgestellt, charakterisiert und getestet, die die Bestimmung von Adsorptionswärmen bei kryogenen Temperaturen bis zu prinzipiell 80 K ermöglicht, wodurch eine Vielzahl neuer Systeme zugänglich wird. In einer ersten Anwendung dieser Tieftemperatur-SCAC wird das Modellsystem CO/Pt(111) bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 150 K und 350 K untersucht.

2 Apparativer Aufbau

Bevor die Apparatur und ihre Komponenten im Detail beschrieben werden, soll zuvor der vakuumtechnische Anspruch und die damit einhergehenden speziellen experimentellen Anforderungen des Aufbaus dargestellt werden.

Die Apparatur besteht aus einer Präparations- und einer Messkammer (siehe Kapitel 2.1), wobei sowohl die Probenpräparation (siehe Kapitel 3.1) als auch die eigentlichen SCAC-Experimente einen Basisdruck im Bereich des Ultrahochvakuums (UHV) mit Drücken von $p \leq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar benötigen. Dies ist notwendig, um eine saubere und einkristalline Probenoberfläche garantieren zu können, ohne dass Restgase in den Kammern die Oberfläche vorzeitig blockieren und deaktivieren. Dies kann durch Betrachtung der sog. Monozeit (t_{mono}) verdeutlicht werden. Sie definiert die Zeit, nach der das Substrat mit einer Monolage (ML) an Restgasen bedeckt ist [34]. Unter den Annahmen eines idealen Gases mit einer Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung, das bei jedem Stoß auf die Probenoberfläche an dieser chemisorbiert, kann t_{mono} mit Hilfe der kinetischen Gastheorie gemäß

$$t_{mono} = \frac{n_{mono}}{p \cdot N_A} \sqrt{2\pi MRT} \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Hierbei ist n_{mono} die Teilchenzahldichte einer Monolage, p der Druck, N_A die Avogadro Konstante, M die molare Masse der betrachteten Gasart, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Nimmt man Raumtemperatur ($T=300$ K) und Luft als Hauptbestandteil des Restgases an ($M=29$ g/mol), so erhält man unter Berücksichtigung von $n_{mono} \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [20] folgende Abschätzformel:

$$t_{mono} = \frac{3,6 \cdot 10^{-6} \text{ [s]}}{p \text{ [mbar]}}. \quad (2.2)$$

Anhand von Gleichung 2.2 ist zu erkennen, dass Drücke im Bereich des Hochvakuums von z.B. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar bereits nach 36 s zu einer vollständigen Belegung der Probe durch Restgas führen, wohingegen Drücke im UHV-Bereich von $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-10}$ mbar einer Monozeit von einigen Stunden entsprechen. Auch wenn die Annahme eines Haftkoeffizienten von Eins für Luft bei Raumtemperatur zu hoch angesetzt ist [31], zeigt diese Abschätzung deutlich die Notwendigkeit von UHV-

Bedingungen auf, um oberflächensensitive Größen auf definierten, einkristallinen Substraten untersuchen zu können.

Um solche Drücke erreichen zu können, muss neben den entsprechenden Pumpen zur Erzeugung des Vakuums (siehe Kapitel 2.1) ein adäquates UHV-Kammersystem zur Verfügung stehen. Dieses besteht im Wesentlichen aus speziellen UHV-Flanschen und mit diesen Flanschen verbundene Rohr- und Kreuzstücke sowie Ventile, Sichtfenster und Durchführungen, die untereinander mit Hilfe spezieller Dichtringe aus sauerstofffreiem Kupfer (OFHC-Kupfer) abgedichtet werden. Als Grundmaterial des Kammersystems dient Edelstahl, der durch seine mechanische, thermische und chemische Stabilität für das Arbeiten unter UHV Bedingungen besonders geeignet ist.

Das Arbeiten unter UHV-Bedingungen schränkt zudem die Anzahl der möglichen, in der Apparatur verwendeten Materialien stark ein, da ausschließlich mechanisch, thermisch und chemisch stabile Werkstoffe mit geringem Dampfdruck, einem niedrigen Fremdgasgehalt und einer hohen Gasdichtheit eingesetzt werden können. Typische Materialien stellen hierbei u.a. Edelstahl, Kupfer, Aluminium, Wolfram und Keramiken dar, wohingegen die Verwendung von Kunststoffen oder Fetten nur sehr eingeschränkt möglich ist.

2.1 Aufbau der Apparatur

Der gesamte aktuelle Aufbau der Apparatur ist schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Apparatur ist kompakt gehalten und besteht aus zwei UHV-Kammern, in denen jeweils ein Basisdruck von ca. $2 \cdot 10^{-10}$ mbar herrscht.

Die Probenpräparationskammer (A) ist mit einer LEED/AES-Optik (Low-Energy-Electron Diffraction/Auger-Electron-Spectroscopy) (1), einer Widerstandsheizung (2) und einer Sputterkanone (3) inklusive Gaseinlass (3a) ausgestattet, die in einem Winkel von 45° zur Horizontalen angebracht ist. Ein weiterer Gaseinlass (4) ist direkt mit dem Kammerdeckel verbunden. Ein Sichtfenster (5) dient zur optischen Kontrolle während des Arbeitens innerhalb der Probenpräparationskammer.

Mit Hilfe eines Probenwagens (6), der mit einer magnetischen Lineardurchführung verbunden ist, kann die Probe zwischen den beiden Kammern durch ein UHV-Ventil (7) transferiert werden. Die Messkammer beinhaltet den auf zwei Halterungsstangen bewegbaren, pyroelektrischen Wärmesensor (Mikrokalorimeter) (8), die Kühleinheit (9), wobei vorgekühlter gasförmiger Stickstoff als Kühlmittel eingesetzt wird, ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 112, Balzers) (10) und eine bewegbare, piezoelektrisch gesteuerte, gepulste Molekularstrahlquelle (Gasdosierer) (11), die mit einem Gaseinlasssystem und einem Baratron Druckmesskopf verbunden ist.

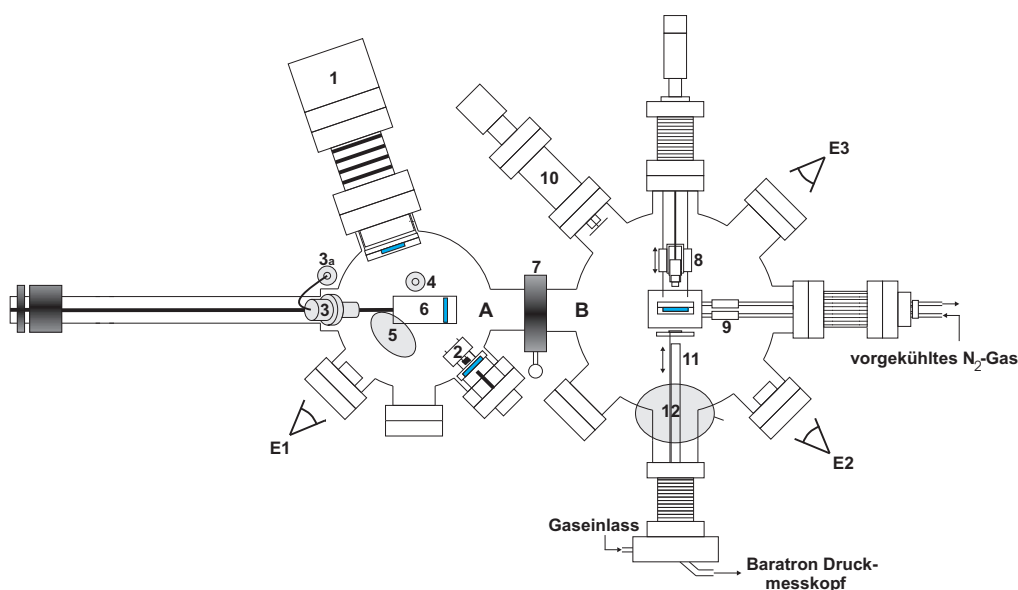


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des aktuellen apparativen Aufbaus, der in eine Probenpräparationskammer (A) und eine Messkammer (B) aufgeteilt ist. Kammer A enthält eine LEED/AES-Optik (1), eine Widerstandsheizung (2), eine Sputterkanone (3) inklusive Gaseinlass (3a), einen weiteren Gaseinlass am Kammerdeckel (4), ein Sichtfenster (5) und einen mit einer magnetischen Lineardurchführung verbundenen Probenwagen (6), der durch ein UHV-Ventil (7) in die Messkammer geschoben werden kann. In Kammer B befindet sich der bewegbare pyroelektrische Wärmesensor (Mikrokalorimeter) (8), die Kühleinheit (9), ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 112, Balzers) (10), eine bewegbare, piezoelektrisch gesteuerte, gepulste Molekularstrahlquelle (Gasdosierer) (11) und ein Sichtfenster (12). Die vorhandenen Probenhalterungen sind in blau dargestellt; alle Bauteile, die oberhalb der Arbeitsebene liegen, sind in grau unterlegt. Die Durchsichten E1-E3 dienen im späteren Verlauf zur detaillierten Ansicht der einzelnen Komponenten.

Ein Diodenlaser ($\lambda=645$ nm) kann über ein Sichtfenster (12) in die Kammer eingekoppelt und auf die Probe ausgerichtet werden, sodass das Mikrokalorimeter vor und nach jeder Messung mit Hilfe einer NIST-zertifizierten Photodiode kalibriert werden kann. Zudem ist an beiden Kammerdeckeln jeweils ein mechanischer Greifarm installiert, der das flexible Bewegen der Probe innerhalb der Kammern ermöglicht (in Abbildung 2.1 zur besseren Übersicht nicht gezeigt).

Eine Detailansicht der Komponenten der Probenpräparationskammer, in Abbildung 2.1 durch E1 angedeutet, ist in folgender Abbildung 2.2 dargestellt.

Im Zentrum der Kammer ist der linear bewegbare Probenwagen (1) inklusive Probenhalterung (2) zu erkennen, der zum einen die Beförderung der Probe zwischen den Kammern ermöglicht und zum anderen die Probenposition für den Sputterprozess festlegt. Die Sputterkanone (3) ist oberhalb der Arbeitsebene und in einer Neigung von 45° an der Kammer angebracht, sodass das geladene Sputtergas (Ar^+)

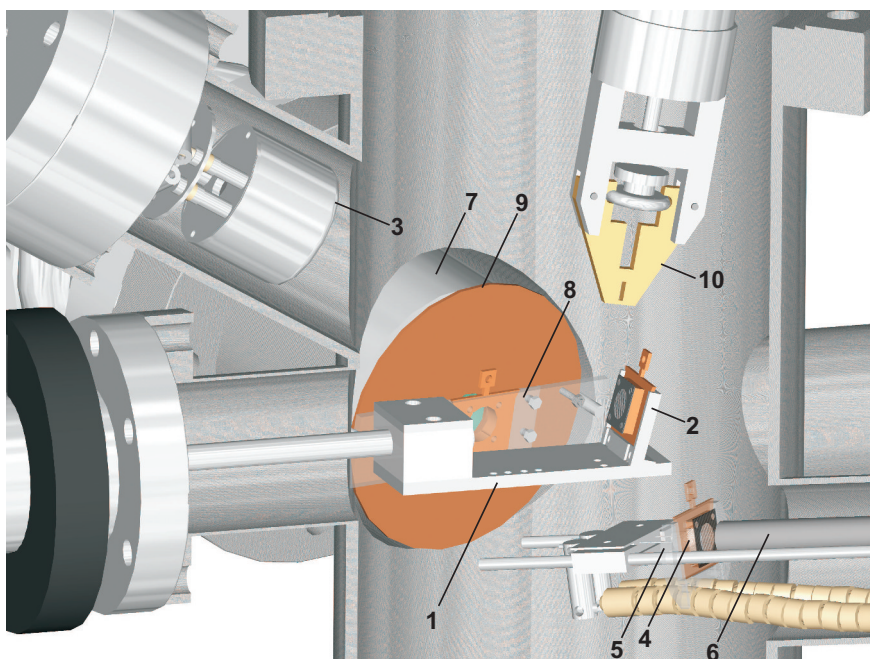


Abbildung 2.2: Detailansicht der Probenpräparationskammer: Probenwagen (1), Probenhalterung (2), Sputterkanone (3), transparent dargestellte Probenhalterung (4), um die Widerstandsheizung (5) besser erkennen zu können, Edelstahlrohr zur optischen Kontrolle der Probe beim Ausheizen (6), LEED/AES-Optik (7), Probenhalterung (transparent dargestellt) (8), Lochblende (9) und Greifarm (10).

mittig auf die Probe trifft. Mit Hilfe einer Widerstandsheizung, deren Heizfilament (4) 4 mm von einem integrierten Probenhalter (5) entfernt ist (transparent dargestellt), kann die Probe innerhalb 1 s auf Temperaturen $>1000^{\circ}\text{C}$ erhitzt werden. Ein Edelstahlrohr (6), das einige Millimeter vor der Probe endet und mit einem Sichtfenster verbunden ist, ermöglicht die optische Kontrolle der Probe beim Ausheizen. Eine LEED/AES-Optik (7) inklusive Probenhalterung (8) dient zur qualitativen Kontrolle der Reinheit und Beschaffenheit der einkristallinen Oberfläche, wobei eine Lochblende (9) die empfindliche Messelektronik gegen Störsignale schützt.

Eine detaillierte Ansicht des aktuellen Innenlebens der Messkammer, in Abbildung 2.1 durch E2 gekennzeichnet, ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Das Herzstück des Experiments ist das Mikrokalorimeter, dass als Wärmesensor dient und dessen Design an das der Gruppe um C.T Campbell angelehnt ist. Es besteht aus einer $9\text{ }\mu\text{m}$ dünnen, pyroelektrischen Polymerfolie aus β -Polyvinylidenfluorid (β -PVDF) (1) mit einer Abmessung von $(6 \times 37)\text{ mm}^2$, die auf beiden Seiten mit einer 100 nm dicken Goldschicht bedampft ist. Dies garantiert einen guten elektrischen Kontakt zu zwei Kupferelektroden (2), zwischen die die β -PVDF-Folie eingespannt ist und dadurch einen Bogen bildet. Um eine ausreichende mechanische Stabilität zu gewährleisten, wird eine $25\text{ }\mu\text{m}$ dünne Kapton-Folie von hinten an

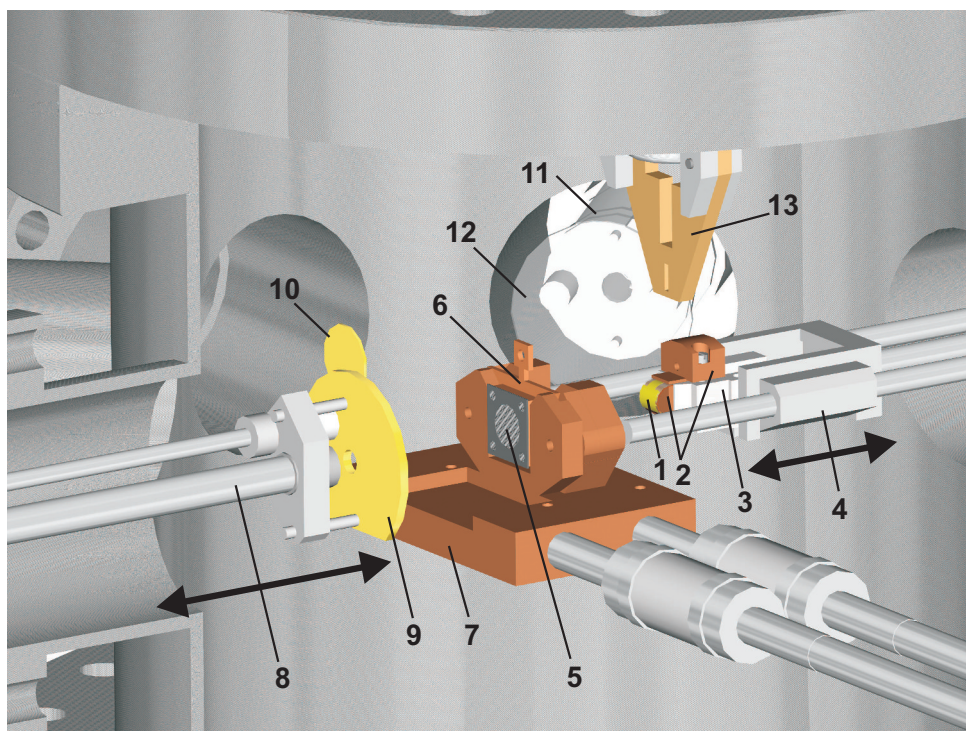


Abbildung 2.3: Detailansicht des aktuellen Aufbaus der Messkammer: Das als Wärmesensor fungierende Mikrokalo­rimeter (1), dessen Basis eine $9\text{ }\mu\text{m}$ dünne, pyroelektrische Polymerfolie (β -Polyvinylidenfluorid) darstellt, ist zwischen zwei Kupferelektroden (2) eingespannt. Diese Anordnung ist auf einen Teflonhalter (3) geschraubt und auf einen von der Kammer isolierten, bewegbaren Wagen (4) montiert, der wiederum auf zwei Halterungsstangen geführt wird. Die $2\text{ }\mu\text{m}$ dünne Einkristall-Folie (5) ist auf einen Probenhalter aus OFHC-Kupfer (6) geschraubt, der sich während der SCAC-Experimente in der Kühleinheit (7) befindet. Ein beweglicher Gasdosierer (8), der während der Experimente in einem Abstand von $8,5\text{ mm}$ vor der Probe platziert wird, produziert Gaspulse zwischen $2\cdot 10^{13}$ - $8\cdot 10^{13}$ Molekülen/Puls, die von einer $1,5\text{ mm}$ dünnen, mit Gold beschichteten Lochblende (9) abgeschält werden. Ein rotierbares Goldschild (10) kann die Öffnung der Lochblende entweder verschließen oder freigeben, sodass die Gasmoleküle entweder vollständig reflektiert, oder auf die Probe geleitet werden. Alle reflektierten Teilchen werden durch ein QMS (11) detektiert, das außerhalb der Sichtlinien der Probe und des Gasdosierers platziert ist. Ein Metallschild (12) dient zur Abschirmung des sensitiven Mikrokalo­rimeters von im QMS erzeugten Ionen. Ein am Kammerdeckel installierter, mechanischer Greifarm (13) dient auch hier zum flexiblen Bewegen der Probe.

die Polymerfolie gedrückt. Das Mikrokalo­rimeter ist auf einen Teflonhalter (3) geschraubt, der sich auf einem bewegbaren Wagen (4) auf zwei Halterungsstangen befindet und elektrisch vom Rest der Apparatur mittels Teflonscheiben isoliert ist.

Die $2\text{ }\mu\text{m}$ dünne Einkristall-Folie (5), deren Präparation für die SCAC-Experimente sowie deren genauer Aufbau im Kapitel 3.1 beschrieben wird, ist auf einen Probenhalter aus OFHC-Kupfer (6) geschraubt. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickel-

te Kühleinheit (7) ermöglicht dabei eine variable Temperatureinstellung der Probe zwischen 80 und 430 K, was in Kapitel 2.3 im Detail beschrieben wird.

Der Gasdosierer (8) ermöglicht die Erzeugung von flexibel einstellbaren Gaspulsen und wird während der Messung in einem Abstand von 8,5 mm von der Probe platziert. Eine motorbetriebene Verschiebeeinheit erlaubt das translatorische Bewegen des Gasdosierers, sodass dieser zum einen während der Messung exakt auf seine Messposition nahe der Probe, und zum anderen während der Kalibration nach hinten gefahren werden kann, um den Strahlengang des eingekoppelten Lasers nicht zu kreuzen. Diese piezoelektrisch gesteuerte, gepulste Molekularstrahlquelle wurde von Dr. Alexander Schießler konstruiert und ist im Detail in seiner Dissertation beschrieben [35]. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Gasreservoir ($V=65\pm0,4\text{ cm}^3$), das das zu untersuchende Gas mit Drücken von $p\leq 1\text{ mbar}$ enthält. Das Reservoir ist über eine kleine Bohrung von 0,2 mm am Ende eines in die Kammer ragenden, 21 cm langen Rohres mit dem UHV System verbunden. Eine M4 Aluminium Gewindestange, die an einer mit dem Piezokristall verbundenen Platte befestigt ist, drückt auf eine Viton-Dichtung und verschließt somit die Öffnung. Durch das Anlegen von Hochspannungspulsen von einigen hundert Volt an den Piezokristall wird die Gewindestange kurzzeitig nach hinten gezogen und ermöglicht das Einströmen des Gases in die UHV-Kammer, sodass Gaspulse mit einer Länge von 5 ms bis 1 s erzeugt werden können. Der mit Hilfe eines Baratron-Druckmesskopfs gemessene Druckabfall im Reservoir und das Anwenden der idealen Gasgleichung liefert dabei die Anzahl der Moleküle pro Puls, die sich im Rahmen der SCAC-Experimente im Bereich zwischen $2\cdot 10^{13}$ und $8\cdot 10^{13}$ Molekülen/Puls mit einem Fehler von 1% bewegen.

Das Befüllen des Gasdosierers wird über ein eigenes, differenziell gepumptes Gaseinlass-System garantiert, dass über ein erstes Ventil mit dem Reservoir des Gasdosierers verbunden ist. Ein zweites Ventil trennt dieses Gaseinlass-System von der Quelle des zu untersuchenden Adsorbats. Ist dieses ein Gas, so wird die entsprechende Gasleitung über Swagelok Verbindungen direkt an das zweite Ventil angeschlossen. Für Flüssigkeiten, bei denen deren Dampfdruck ausgenutzt wird, muss hingegen ein mehrfacher Einfrier-Pump-Zyklus angewendet werden. Dabei wird ein kleines Gefäß mit ca. 5 mL der Flüssigkeit mit dem zweiten Ventil verbunden, sodass ein mehrfaches, abwechselndes Einfrieren (mit flüssigem Stickstoff) und Ausgasen (durch Öffnen des zweiten Ventils bei geschlossenem ersten Ventil zum Gasreservoir) in der Entfernung der in der Flüssigkeit gelösten Gase resultiert. Ein Öffnen des zweiten Ventils bei gleichzeitig geöffnetem ersten Ventil führt schließlich zum Befüllen des Gasdosierers, wobei Drücke von ca. 0,2 mbar eingestellt werden.

Um die Sauberkeit des dem Reservoir zugeführten Gases zu überprüfen, wird dieses mit 10 Hz in die Messkammer gepulst und ein Massenspektrum aufgenommen,

was in Abbildung 2.4 exemplarisch für CO gezeigt ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass außer dem Muttersignal bei $m/Z=28$ nur die Fragmente C ($m/Z=12$) und O ($m/Z=16$) auftreten. Ein Leck im System würde sich durch ein Signal bei $m/Z=32$ (O_2) bemerkbar machen, restliche Kohlenwasserstoffe von z.B. vorigen Messungen mit organischen Substanzen würden dagegen Signale bei höheren Werten zwischen $m/z=60-90$ hervorrufen.

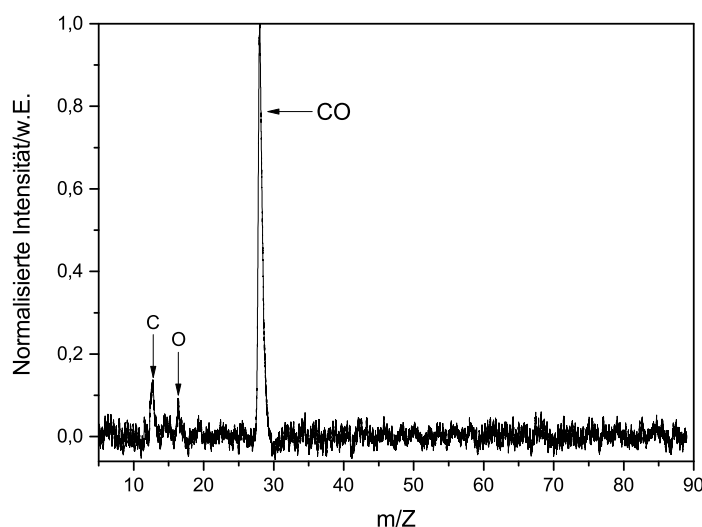


Abbildung 2.4: In der Messkammer aufgenommenes Massenspektrum von CO aus dem Reservoir des Gasdosierers, das mit 10 Hz in die Kammer gepulst wurde. Da neben dem Muttersignal bei $m/Z=28$ nur die beiden Elementsignale für Kohlenstoff bei $m/Z=12$ und Sauerstoff bei $m/Z=16$ im Massenspektrum zu erkennen sind, kann von einem sauberen Gas ausgegangen werden.

Eine 1,5 mm dünne, mit Gold beschichtete Lochblende (Außendurchmesser: 30 mm, Innendurchmesser: 4 mm) (9) ist einige Millimeter vor dem Gasdosierer angebracht, sodass der austretende Molekularstrahl so abgeschält wird, dass dieser nur die Probe und keine Teile in deren Peripherie trifft. Ein rotierbares Goldschild (10) kann die Öffnung der Lochblende entweder verschließen oder freigeben, sodass die Gas-moleküle entweder vollständig reflektiert, oder auf die Probe geleitet werden, wo schließlich der Adsorptionsprozess einsetzt. Sowohl die von dem Goldschild als auch die von der Probe reflektierten Teilchen werden durch das QMS (11) detektiert, das außerhalb der Sichtlinien der Probe und des Gasdosierers platziert ist und dadurch die Bestimmung der pro Puls adsorbierten Teilchen ermöglicht (siehe Kapitel 3.3). Ein Metallschild (12) dient zur Abschirmung des sensitiven Mikrokalorimeters von im QMS erzeugten Ionen.

Um eine optimale Ausrichtung der einzelnen Komponenten zueinander gewährleisten zu können, ist das Mikrokalorimeter und die Kühleinheit jeweils über ein Justierstück mit Membranbalg mit der Kammer verbunden.

Alle relevanten Daten des SCAC-Experiments wie das pyroelektrische Signal des Mikrokalorimeters, das Signal des Druckabfalls im Gasdosierer und die QMS Signale, werden durch eine Datenerfassungseinheit USB6008 von *National Instruments* synchron aufgezeichnet; die zur Temperaturbestimmung an der Kühlung angebrachte Siliziumdiode (siehe Kapitel 2.3) wird über eine serielle Schnittstelle ausgelesen. Die Verarbeitung und Auswertung der Daten wird über selbst geschriebene *LabView*-Programme realisiert.

Es soll angemerkt werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Kühleinheit zur Bestimmung temperaturabhängiger Adsorptionswärmen mit einer Änderung des Aufbaus in der Messkammer einherging, die jedoch das eigentliche Prinzip des Aufbaus und der Messdurchführung nicht signifikant beeinflusst: In dem älteren Aufbau, mit dem die Ergebnisse für Benzol, Benzonitril und Acetonitril bei Raumtemperatur erzielt wurden (siehe Kapitel 5.1) und der im Detail von Dr. A. Schießler beschrieben ist [18,35,36], ist eine Probenhalterung aus Edelstahl direkt vorne an die beiden Halterungsstangen des Mikrokalorimeters geschraubt. Diese Anordnung ist über einen Membranbalg mit einer elektrischen Motoreinheit mit der Kammer verbunden, so dass das Mikrokalorimeter und die Halterungsstangen als Ganzes nach vorne und hinten gefahren werden können. Der Gasdosierer ist dabei über ein Adapterflansch mit der Kammer verbunden und dessen Position damit festgelegt.

2.2 Untersuchung des Molekularstrahlprofils

Da die Eigenschaften des Molekularstrahls die Deutung der Ergebnisse der Adsorptionsexperimente beeinflussen, ist die quantitative Bestimmung des Molekularstrahlprofils des von Dr. Alexander Schießler konstruierten Gasdosierers [35] von Bedeutung. Hierzu wurde der Aufbau der Messkammer kurzzeitig modifiziert, was in folgender Abbildung 2.5 als Durchsicht gemäß E3 in Abbildung 2.1 gezeigt ist (alle anderen Komponenten sowie die Präparationskammer sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Eine vergrößerte Darstellung des Kammerzentrums dient zudem der verbesserten Anschauung der Messanordnung.

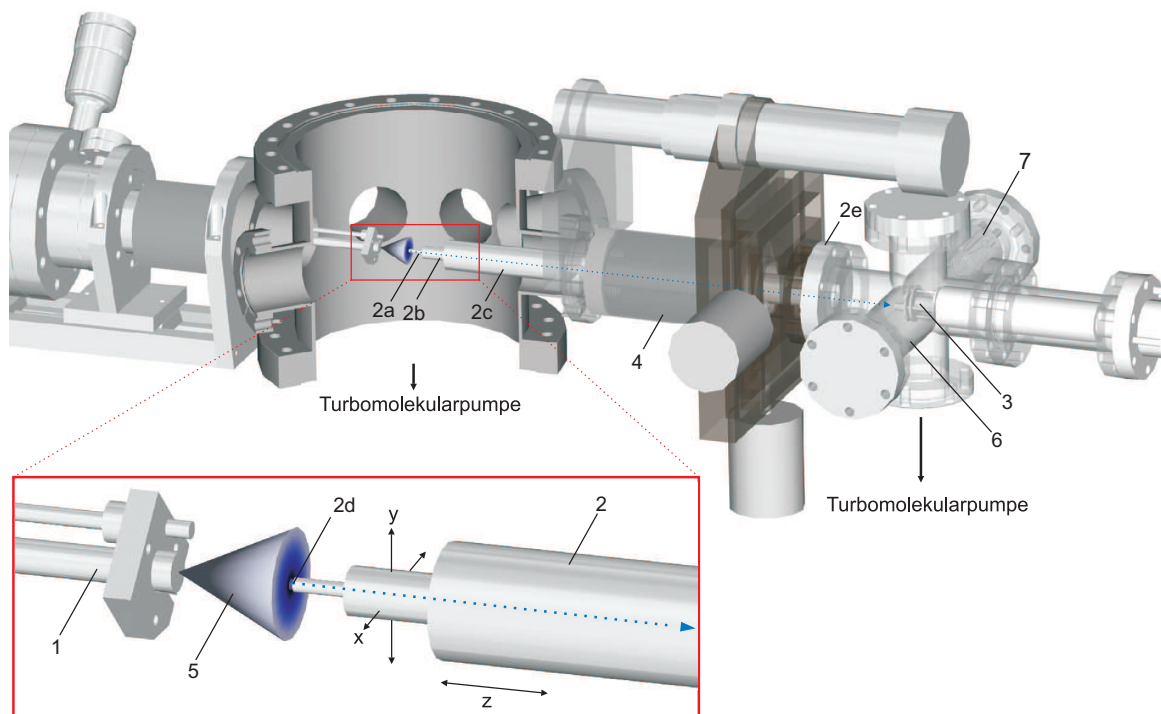


Abbildung 2.5: Gesamtdarstellung sowie eine ausgewählte Detailansicht der Erweiterung des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung des Molekularstrahlprofils: Molekularstrahlquelle (Gasdosierer) (1), Abtastblende (2) bestehend aus den drei miteinander verschweißten Rohren (2a) (10 mm x (2,5 x 0,5) mm), (2b) (17 mm x (8,5 x 1,75) mm) und (2c) (260 mm x (20 x 1,5) mm). Ein konzentrisches Loch (2d) mit einem Durchmesser von 0,5 mm in (2a) dient als Blendenöffnung. Die ganze Anordnung ist am anderen Ende an einen CF40-Durchgangsflansch (2e) geschweißt. Ein QMS (3) detektiert die Teilchen, ein XYZ-Translator (4) dient zum Abtasten des Molekularstrahls (5) in alle drei Raumrichtungen. An dem Kreuzstück (6) ist neben dem QMS noch ein Druckmesskopf (7) befestigt und bildet gemeinsam mit der Abtastblende eine zweite Druckstufe, die von einer Turbomolekularpumpe gepumpt wird und in den Experimenten einen Druck von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreichte.

Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus den drei Hauptkomponenten Molekularstrahlquelle (1), Abtastblende (2) und Detektor (3). Der Aufbau der Molekularstrahlquelle (Gasdosierer) (1) ist prinzipiell unverändert zu dem ursprünglichen Aufbau (siehe Kapitel 2), außer dass teilweise die Lochblende inklusive Goldschild entfernt wurde (siehe Kapitel 4.1). Die Abtastblende (2) besteht aus drei miteinander verschweißten, verschieden großen Rohren (2a, 2b und 2c; Gesamtlänge ca. 290 mm), an deren Anfang sich ein konzentrisches Loch mit einem Durchmesser und einer Länge von jeweils 0,5 mm (2d) befindet, und dessen anderes Ende mit einem CF40-Durchgangsflansch (2e) verbunden ist. Die Blende ist über einen XYZ-Translator (4) an dem Kammerflansch verschraubt, sodass ein Abrastern des Molekularstrahls (5) in alle drei Raumrichtungen garantiert wird. Auf der anderen Seite ist die Abtastblende mit einem Kreuzstück (6) verbunden und bildet mit einem Druckmesskopf (7) und dem QMS als Detektor (3) eine zweite Druckstufe, die über eine Turbomolekularpumpe differenziell gepumpt wird und einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar aufweist. Diese Druckstufe ist notwendig, um die mittlere freie Weglänge der zu detektierenden Teilchen möglichst groß zu halten, sodass eine ausreichend hohe Intensität am Detektor erreicht wird.

Um die eigentlichen SCAC-Experimente realistisch abbilden zu können, wurden für die Strahlprofilmessungen ähnliche bis identische apparative Einstellungen gewählt: ein Basisdruck der UHV-Kammer von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar, gepulste Molekularstrahlen mit einer Wiederholfrequenz von 0,5 Hz und ca. $4 \cdot 10^{13}$ Molekülen/Puls und einem Abstand zwischen dem Gasdosierer und der Abtastblende zwischen 4-10 mm für das Strahlprofil ohne, und 8,5 mm für das Strahlprofil mit Lochblende (siehe Kapitel 4.1).

2.3 Kühleinheit

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit konstruierte Kühleinheit ist aus einem Teil OFHC-Kupfer gefertigt und ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Probenhalterung (1) und einem kleinen thermischen Reservoir (2). Die Probenhalterung ($m=2$ g) wird durch zwei Stützelemente (3a) und (3b) erweitert (ebenfalls aus OFHC Kupfer), in denen kleine Rückstellfedern (4a) und metallische Zylinder (4b) den Probenträger (nicht gezeigt in Abbildung) gegen die Kühleinheit pressen und somit einen ausreichend guten mechanischen und thermischen Kontakt garantieren. Das thermische Reservoir ist mit einem Grundkörper von $(35 \times 50 \times 9)$ mm³ und einer Masse von 120 g eher kompakt gehalten, sodass dieser durch einen konventionellen CF40-Flansch passt und die ganze Anordnung flexibel

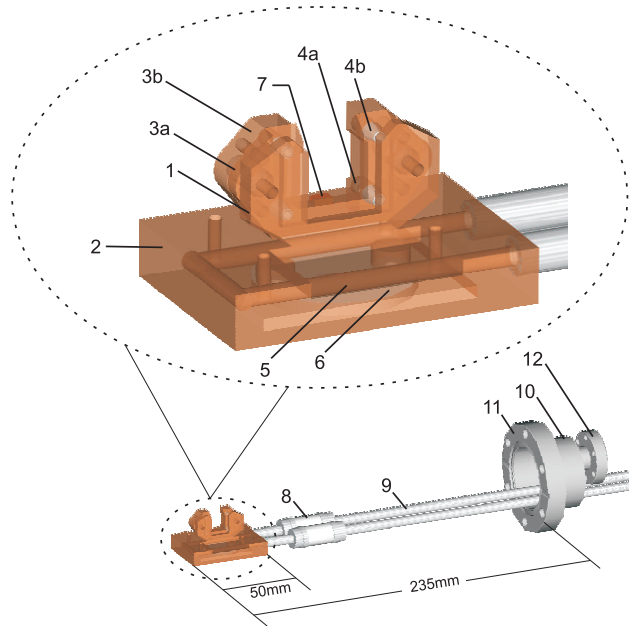


Abbildung 2.6: Darstellung der Kühleinheit: Probenhalterung (1), thermisches Reservoir (2), Stützelemente (3a./b) inklusive Rückstellfedern (4a) und metallische Zylinder (4b) zur stabilen Fixierung des Probenträgers, Kanalsystem (5), Bornitrid-Heizer (6), Siliziumdiode (7), kryogene Isolatoren (8), Edelstahlrohre (9), dünnwandige Kappe (10) zur Minimierung des Wärmeübertrags zwischen Kühleinheit und Kammer, konventioneller CF40-Flansch mit Durchgangsbohrung (11), CF16-Sichtfenster (12).

in der Handhabung und Wartung gestaltet. Durch das Reservoir zieht sich u-förmig ein Kanal mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Gesamtlänge von 105,5 mm (5), durch den vorgekühltes, trockenes Stickstoffgas geleitet werden kann, um somit die komplette Kühleinheit inklusive Probe auf kryogene Temperaturen kühlen zu können. Eine Einsparung auf der Oberseite des Reservoirs ermöglicht ein mittiges und nahes Ausrichten des Gasdosierers an der Probe, ohne das es zu einer Kollision zwischen den einzelnen mechanischen Bauteilen kommt. Eine zweite Aussparung unterhalb des Reservoirs dient zur platzsparenden Montage eines Bornitrid-Heizers, wobei Unterlegscheiben aus Graphit für einen guten thermischen Kontakt zur Kühleinheit sorgen.

Das direkte Messen der Probentemperatur stellt eine Herausforderung dar, da nur ein sehr kleiner Druck auf die nur 2 μm dünne Platinfolie aufgebaut werden kann, wodurch herkömmliche Methoden zur Temperaturbestimmung wie z.B. Thermoelemente ausgeschlossen sind. Die hohe Reflektivität des Metalls erschwert zudem erheblich eine Temperaturbestimmung über Infrarotsensoren. Aus diesem Grund wird die Temperatur der Probe nicht direkt, sondern indirekt über eine Siliziumdiode (7) (DT-670-SD von *Lakeshore*) bestimmt, die gegen die obere Seite des Reservoirs geklemmt ist. In Kapitel 4.2 wird gezeigt werden, dass dieses Vorgehen gerechtfertigt

tigt ist und die Temperaturen zwischen Probe und Reservoir nahezu identisch sind. Sowohl der Bornitrid-Heizer als auch die Siliziumdiode sind mit einer PID-Einheit (Proportional-Integral-Differential) verbunden, sodass ein akkurates Einstellen einer über einen großen Zeitraum konstanten Temperatur ermöglicht wird.

Zwei kryogene Isolatoren (8) sind an die Öffnungen des Kanals im Reservoir gelötet, um die elektrische Kapazität der Kühleinheit zu minimieren und somit die Sensitivität des pyroelektrischen Mikrokalorimeters zu maximieren. Um den Wärmeübertrag von dem Kühlkreis auf die Apparatur so gering wie möglich zu halten, sind die beiden Edelstahlrohre (9) an eine dünnwandige Kappe (10) geschweißt, die ihrerseits auf einem CF40-Flansch mit Durchgangsloch (11) befestigt ist. Ein CF16-Fensterflansch (12) dient zur optischen Kontrolle der Ausrichtung zwischen den Komponenten Mikrokalorimeter, Gasdosierer und Kühleinheit.

3 Durchführung der SCAC Experimente

3.1 Probenpräparation und Reinigung

Um eine ausreichend gute Sensitivität des Mikrokalorimeters zu gewährleisten, ist das Verwenden sehr dünner Einkristall-Folien unablässig. Sowohl die Probenpräparation als auch dessen Reinigung im UHV stellen experimentelle Herausforderungen dar und sollen in folgendem Kapitel beschrieben werden.

Das in dieser Arbeit untersuchte Substrat ist ein 2 μm dünner Platin-Einkristall mit einer (111)-Orientierung und den Abmessungen (25 X 25) mm^2 (*Mateck GmbH*), der auf einen Träger-Kristall aus NaCl aufgedampft ist. Nachdem dieser mit Hilfe einer Rasierklinge vorsichtig in vier gleich große Quadrate zugeschnitten wurde, wird der NaCl-Kristall entlang der Schnitte in Wasser aufgelöst, wobei das „Zusammenrollen“ des freiliegenden Kristalls aufgrund seiner großen Oberflächenspannung ein großes Problem darstellt und dementsprechend zu verhindern ist. Um dem Druck des für die SCAC-Messungen angepressten Mikrokalorimeters Stand halten zu können, wird die ca. (12,5 x 12,5) mm^2 große Platinfolie ((1) in Abbildung 3.1 a) zwischen zwei 0,1 mm dicke Tantalbleche (2) mit konzentrischem Loch verschweißt. Dazu wird der Ta-Pt(111)-Ta-Komplex zwischen zwei speziell angefertigte Schweißhilfsplatten (3) verschraubt und von beiden Seiten durch rechteckige Schlitze (4) mit Hilfe eines Lasers (5) mit einem Strahldurchmesser von 0,2 mm und einer Pulsenergie von 95 J miteinander punktverschweißt; dies wird extern von dem Lasertechnik Unternehmen *SiroLasertec* durchgeführt. Die über die Tantalbleche ragenden Platinecken werden mit einer Rasierklinge abgetrennt (transparent in Abbildung 3.1 a angedeutet), und die Probe auf einen eigens angefertigten Probenträger aus OFHC Kupfer ((1) in Abbildung 3.1 b) geschraubt. Dieser besitzt einen speziellen Kopf (2), der passgenau in die Scheren eines mechanischen UHV-Greifarms passt, sodass die Probe innerhalb der Apparatur flexibel bewegt werden kann. Ein Durchgangsloch mit einem Durchmesser von 9 mm (3) im Probenträger ermöglicht die Kontaktierung zwischen Mikrokalorimeter und Probe, indem es mit sanftem Druck von hinten an die Platinfolie gepresst wird. Die für das Adsorptionsexperiment zur Verfügung stehende Platinfläche (4) wird durch die Tantalbleche festgelegt und ist im Rahmen dieser

Arbeit von zunächst 43 mm^2 oder $6,5 \cdot 10^{14}$ Pt-Atome (entsprechend einem Durchmesser des konzentrischen Lochs von $7,4 \text{ mm}$) auf 55 mm^2 oder $8,3 \cdot 10^{14}$ Pt-Atome (entsprechend einem Durchmesser des konzentrischen Lochs von $8,4 \text{ mm}$) vergrößert worden. Dadurch wird eine höhere Flexibilität in der Kontaktierung erreicht, was vor allem für SCAC-Messungen bei tiefen Temperaturen wichtig wird.

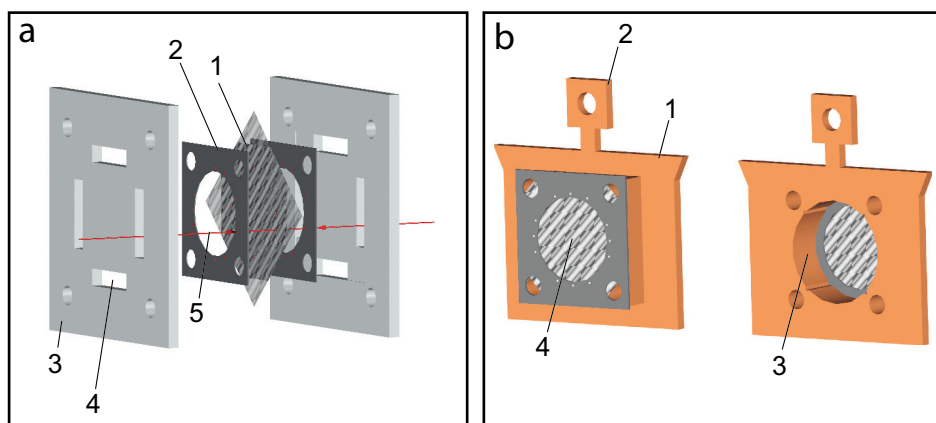


Abbildung 3.1: Veranschaulichung der Probenvorbereitung: **a** Die $2 \mu\text{m}$ und ca. $(12,5 \times 12,5) \text{ mm}^2$ große Platinfolie (1) wird zwischen zwei $0,1 \text{ mm}$ dicke Tantalbleche (2) geklemmt und mit Hilfe einer speziellen Schweißvorrichtung (3) von beiden Seiten durch rechteckige Schlitze (4) mit Hilfe kurzer Laserpulse (5) (Strahldurchmesser: $0,2 \text{ mm}$; Pulsenergie: 95 J) miteinander verschweißt. **b** Die Probe wird anschließend auf einen Probenträger (1) geschraubt und kann mit Hilfe eines mechanischen Greifarms an dem speziellen Kopf des Trägers (2) gegriffen und dadurch flexibel innerhalb der Apparatur bewegt werden. Ein 9 mm Durchgangsloch (4) im Probenträger ermöglicht das rückseitige Kontaktieren des Mikrokalorimeters mit der Probe. Die für das Adsorptionsexperiment zur Verfügung stehende Platinfläche (4) wird durch die Tantalbleche festgelegt und ist im Rahmen dieser Arbeit von zunächst 43 mm^2 oder $6,5 \cdot 10^{14}$ Pt-Atome (entsprechend einem Durchmesser des konzentrischen Lochs von $7,4 \text{ mm}$) auf 55 mm^2 oder $8,3 \cdot 10^{14}$ Pt-Atome (entsprechend einem Durchmesser des konzentrischen Lochs von $8,4 \text{ mm}$) vergrößert worden.

Für die anfängliche Reinigung der Platinfolie müssen u.a. für längere Zeit erhöhte Temperaturen von ca. 900°C angewendet werden (siehe unten), sodass der dadurch erhöhte Dampfdruck des Kupferträgers das Vakuum und die Probe verunreinigen würde. Deshalb wird die Probe zunächst auf einen Probenträger aus Edelstahl geschraubt, wobei dieser nach der anfänglichen Reinigung durch einen Probenträger aus OFHC-Kupfer ersetzt wird, so dass vor allem für die Tieftemperatur-SCAC-Experimente ein guter thermischer Kontakt zwischen Probe und der Kühleinheit gewährleistet ist (siehe Kapitel 4.2).

Platin enthält üblicherweise Verunreinigungen von Kohlenstoff, Schwefel, Calcium und Phosphor, die bei erhöhten Temperaturen, aber u.a. auch schon bei Raumtem-

peratur an die Oberfläche segregieren, diese kontaminieren und deren katalytische Eigenschaften dadurch deaktivieren [37]. Zudem beeinflussen Oberflächenfremdatome die einkristalline Struktur, indem sie diese destabilisieren und sie somit mit zunehmender Konzentration zerstören [37]. Für Kohlenstoff, der die größte Verunreinigung in Platin darstellt, kann dieser Segregationsprozess über das Langmuir-McLean Theorem ausgedrückt werden, das die Oberflächenkonzentration des Kohlenstoffs c_s in Abhängigkeit von der entsprechenden Volumenkonzentration c_b , der Freien Enthalpie der Segregation ΔG_{seg} und der Temperatur beschreibt [37]:

$$\frac{c_s}{1 - c_s} = \frac{c_b}{1 - c_b} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{seg}}{RT}\right). \quad (3.1)$$

Aus Gleichung 3.1 ist ersichtlich, dass zum einen nur bei einer Bulkkonzentration von Null eine kohlenstofffreie Oberfläche erreicht werden kann, und zum anderen bei niedrigen Temperaturen die Oberflächenkonzentration aus thermodynamischer Sicht maximal werden sollte. Da der Segregationsprozess an sich jedoch mit steigender Temperatur schneller abläuft, ist die Größe der Oberflächenkonzentration an Kohlenstoff ein Zusammenspiel aus Kinetik und Thermodynamik, in dem c_s mit Erhöhung der Temperatur aus kinetischen Gründen zunächst ansteigt und ein Maximum erreicht, um dann aus thermodynamischen Gründen wieder abzufallen.

Beim Reinigen wird dieser Segregationsprozess der einzelnen Elemente ausgenutzt, um die Verunreinigungen anschließend an der Oberfläche entweder durch Ionenbeschuss (Sputtern) mechanisch zu entfernen, oder sie durch Oxidation bzw. Reduktion bei erhöhten Temperaturen in gasförmige Spezies umzuwandeln. Da beim Sputtern zwangsläufig die Oberflächenstruktur durch das Herauslösen von Platina-tomen zerstört wird, ist ein anschließendes Ausheizen der Probe notwendig, sodass sich die thermodynamische stabile (111)-Orientierung wieder ausbilden kann.

Für die anfängliche Reinigung des Pt(111)-Einkristalls wurde dieser sowohl gesputtert, als auch bei erhöhten Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeheizt, wobei die eingestellte Temperatur aufgrund der beschriebenen Komplexität des Segregationsprozesses eine wichtige und empfindliche Größe im Reinigungsprozess darstellt.

Das wiederholte Durchführen folgender Prozedur hat sich als erfolgreich erwiesen:

- Ausheizen für 4 Minuten in einer O₂-Atmosphäre von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 700 K, 725 K, 750 K, 775 K und 800 K
- Ar⁺-Sputtern für 7-10 Minuten mit einer Ionenstromdichte von $7,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und einer Beschleunigungsspannung von 750 V bei Raumtemperatur
- Ausheizen für 10 Sekunden bei 1200-1300 K.

Dieser Zyklus wird so oft durchlaufen, bis im Auger-Elektron-Spektrum keine Fremdatome mehr detektiert werden können und ein sauberes LEED-Bild mit regelmäßigen, scharfen und symmetrischen Beugungsreflexen erster Ordnung erhalten wird, sodass von einer sauberen und einkristallinen Pt(111) Oberfläche ausgegangen werden kann (siehe Kapitel 3.2).

Nachdem der Kristall anfänglich gereinigt wurde, ist nur ein kleiner Zyklus von 7-10 Minuten Ar⁺-Sputtern ($7,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und 750 V) bei Raumtemperatur und 2s Ausheizen bei 1100 K nötig, um die Probe zwischen den SCAC-Experimenten zu reinigen. Das Verwenden von OFHC-Kupfer als Material für den Probenträger ist dabei hinsichtlich seines Dampfdrucks beim kurzen Ausheizen unkritisch: der maximale Wärmeabgabe des Heizfilaments (250 W) in den 2 Sekunden beträgt 500 Joule. Aufgrund des experimentellen Aufbaus können jedoch höchstens 50% der Wärmestrahlung den Probenträger (m=2 g) erreichen (siehe Abbildung 2.2), sodass eine maximale Erwärmung von 325 K und eine Endtemperatur von 600 K resultiert. Da Kupfer bei 900 K einen Dampfdruck von nur $1 \cdot 10^{-10}$ mbar besitzt, werden keine Probenverunreinigungen durch sublimiertes Kupfer während des Reinigungsprozesses erwartet.

3.2 Oberflächenanalyse mittels AES und LEED

Um die Sauberkeit und die Einkristallinität der Pt(111) Oberfläche zu prüfen, wird die Probe mit den oberflächensensitiven Analysemethoden AES (Auger-Elektron Spektroskopie) und LEED (Beugung niederenergetischer Elektron) untersucht. In diesem Kapitel sollen beide Anwendungen kurz eingeführt, und die erzielten Resultate dargestellt und interpretiert werden.

3.2.1 Auger Elektron Spektroskopie - AES

Der Auger-Prozess beruht auf strahlungslosen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen. Ein Primärelektronenstrahl von einigen Kiloelektronenvolt, der auf die zu untersuchende Oberfläche fokussiert wird, führt zu dem Herauslösen eines kernnahen Elektrons (z.B. aus der K-Schale). Ein energetisch höher liegendes Elektron (z.B. aus der L-Schale) kann dadurch in den entsprechenden Lochzustand strahlungslos relaxieren. Die dabei frei werdende, elementspezifische Energie wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit strahlungsfrei auf ein energetisch äquivalentes oder noch höher liegendes Elektron (z.B. M-Schale) übertragen, das nach Aufbringen der Austrittsarbeit φ als Auger-Elektron mit einer spezifischen kinetischen Energie nach Gleichung 3.2 in das Vakuumniveau angehoben wird. Aufgrund der starken Wechselwirkung der Auger-Elektronen mit Materie und der daraus resultierenden sehr geringen Absorptionslänge, stammen Auger-Elektronen typischerweise aus den ersten 2-10 Atomlagen, sodass AES eine sehr oberflächensensitive Methode darstellt.

$$E_{kin} = E_K - E_L - E_M - \varphi \quad (3.2)$$

In Abbildung 3.2 sind die Auger Spektren der noch verunreinigten Rohprobe (schwarz) und der final gereinigten Probe (blau) dargestellt. Die Rohprobe zeigt bei 120 eV und bei 272 eV jeweils ein ausgeprägtes Signal, zudem ist bei 152 eV ein kleinerer Peak zu erkennen. Das Signal bei 120 eV stammt von Phosphor, das bei 272 eV ist spezifisch für Kohlenstoff, bei 152 eV kann es sich sowohl um Schwefel als auch um ein Signal des Platins handeln. Oft wurden auch Verunreinigungen von Calcium bei 294 eV beobachtet. Eindeutige Übergänge des Platins sind bei der Rohprobe somit nicht zu beobachten, was zum einen auf eine starke Kontamination der Oberfläche zurückzuführen ist und zum anderen mit der Tatsache zusammenhängt, dass die Intensität von AES-Übergängen mit steigender Ordnungszahl der Elemente abnimmt. Dadurch werden die Hauptverunreinigungen Kohlenstoff ($Z=6$), Phosphor ($Z=15$) und Calcium ($Z=20$) im Vergleich zu Platin ($Z=78$) deutlich empfindlicher detektiert.

Das Spektrum des gereinigten Kristalls zeigt dagegen ausschließlich Signale des Platins bei 155, 169, 184, 197, 237 und 250 eV, wobei die Übergänge des Phosphors und des Kohlenstoffs nicht mehr bzw. nur sehr schwach erkennbar sind. Mit einer Nachweisgrenze von 0,1-1 % einer Monolage [38] kann damit von einer weitestgehend sauberen Probe ausgegangen werden.

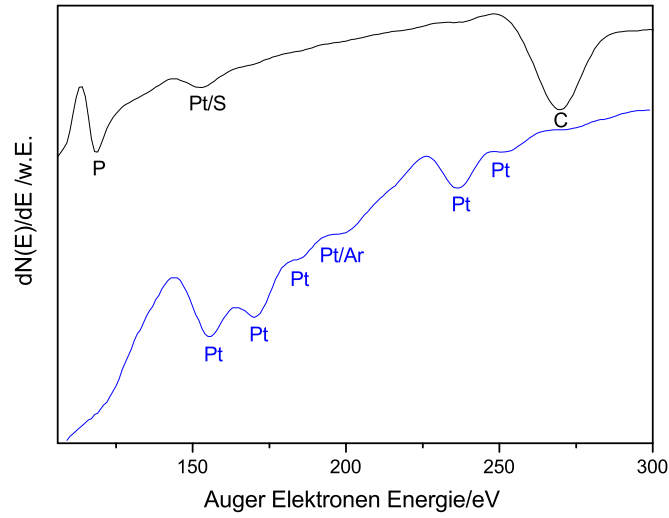


Abbildung 3.2: Auger-Spektren der verunreinigten Rohprobe (schwarz) und der final gereinigten Probe (blau). Als Intensität ist die erste Ableitung der Signalhöhe mit der Energie aufgetragen. Beide Spektren sind mit einer Primärelektronenstrahlenergie von 2 keV aufgenommen und zur deutlicheren Anschauung um einen Offset in y-Richtung verschoben. Das unterschiedliche Verhalten des Untergrunds kann über veränderte experimentelle Einstellungen wie z.B. den Emissionsstrom erklärt werden.

3.2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen - LEED

Die Einkristallinität der Oberfläche wird mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen, LEED (Low Energy Electron Diffraction), untersucht. Dabei sorgt die geringe Eindringtiefe der verwendeten Elektronen im Bereich von 10-200 eV dafür, dass diese nur mit den ersten 2-3 Atomlagen wechselwirken und somit auch LEED eine rein oberflächensensitive Methode darstellt. Ein sauberes Interferenzmuster des elastischen Beugungsprozesses setzt dabei geordnete Streuzentren mit einer periodischen Struktur, also eine einkristalline Oberfläche, voraus. Die Intensität der elastischen Beugung an der periodisch angeordneten Elektronendichte, gemessen in einem Abstand viel größer als die atomaren Maßstäbe, ist dabei proportional zum Betragsquadrat der sog. Streuamplitude F :

$$F = \sum_{\vec{G}} \int n_G \exp[i(\vec{G}(h, k, l) - \Delta \vec{k}) \cdot \vec{r}(n_1, n_2, n_3)] dV. \quad (3.3)$$

Hier sind n_G ein Konstante, $\vec{r}(n_1, n_2, n_3)$ die Vektoren des reellen Raums, $\vec{G}(h, k, l)$ die Vektoren des reziproken Raums und $\vec{\Delta k}$ die Differenz der Wellenvektoren der aus tretenden (\vec{k}_a) und der einfallenden Elektronenwelle (\vec{k}_i). Das Integral erstreckt sich dabei über das gesamte Volumen V der Probe. Aus Gleichung 3.3 ist ersichtlich, dass die Differenz der Wellenvektoren gerade einem reziproken Gitterpunkt entsprechen muss, um den zugehörigen Beugungsreflex detektieren zu können:

$$\vec{\Delta k} = \vec{G}(h, k, l) \quad (3.4)$$

Die Beugungsreflexe im LEED Experiment spiegeln somit das reziproke Gitter wider, welches fest mit dem reellen Gitter verknüpft ist und im Fall der Pt(111)-Oberfläche eine hexagonale Struktur aufweist. Mit Hilfe von Gleichung 3.4 und durch Verwendung des mathematischen Zusammenhangs zwischen reellem und reziprokem Gitter, sowie unter Berücksichtigung der Geometrie des experimentellen Aufbaus, kann aus dem erhaltenen Beugungsbild des reziproken Gitters die Länge des reellen primitiven Gittervektor parallel zur Oberfläche $|\vec{a}_{||}|$ nach Gleichung 3.5 bestimmt werden.

$$|\vec{a}_{||}| = \frac{h_p}{\sqrt{2mE_{kin}}} \cdot \frac{r_s}{x \cdot \sin \alpha} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 - 2 \cdot h \cdot k \cdot \cos \alpha} \quad (3.5)$$

Dabei ist h_p das Plank'sche Wirkungsquantum, m die Masse des Elektrons, E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen, r_s der Abstand von der Probe zum Detektionsschirm und α der Winkel zwischen den primitiven reellen Gittervektoren in der Oberflächen-Elementarzelle. Neben der rein qualitativ optischen Kontrolle dient die Bestimmung von $|\vec{a}_{||}|$ über das Beugungsbild somit als weitere Kontrollgröße für die Einkristallinität der Oberfläche.

In Abbildung 3.3 ist eine LEED-Aufnahme der gereinigten Probe dargestellt. Die sechs Beugungsreflexe erster Ordnung spiegeln die hexagonale Form des erwarteten reziproken Gitters des Pt(111) deutlich wider. Die scharfen und vom Hintergrund klar abgrenzbaren Reflexe bilden dabei ein regelmäßiges Sechseck, sodass von einer sauberen und einkristallinen Probe ausgegangen werden kann. Dies wird zudem über den aus dem Beugungsbild errechneten Gitterparameter von $2,78 \pm 0,05 \text{ \AA}$ bestätigt, der sehr gut mit dem Literaturwert von $2,77 \text{ \AA}$ übereinstimmt [39].

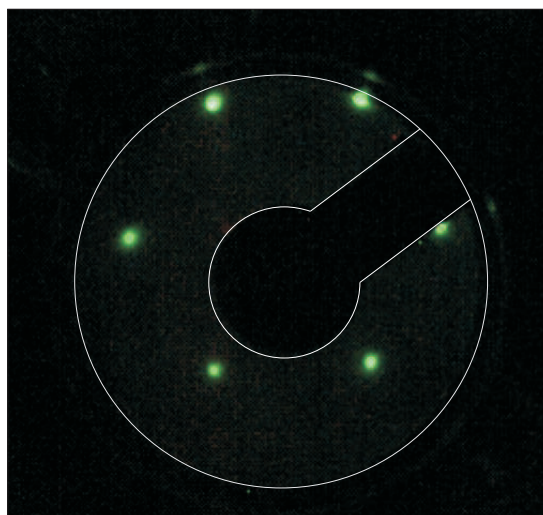


Abbildung 3.3: LEED Aufnahme der gereinigten Pt(111)-Oberfläche mit einer Elektronenenergie von 95,6 eV. Die scharfen und ausgeprägten Beugungsreflexe verifizieren die saubere und einkristalline Beschaffenheit der Probenoberfläche. Über die Geometrie des dargestellten reziproken Gitters kann eine Gitterparameter von $2,78 \pm 0,05 \text{ \AA}$ bestimmt werden, der sehr gut mit dem Wert der Literatur von $2,77 \text{ \AA}$ übereinstimmt. Der Rand des Schirms sowie die Elektronenkanone sind durch weiße Umrandungen sichtbar gemacht. Die leicht dezentrale Lage des Beugungsmusters resultiert vermutlich aus einer geringfügig verkippten Ausrichtung der LEED-Optik gegenüber der Probe.

3.3 Theorie und Prinzip der Messung von Adsorptionswärmen

Nachdem die Probe gemäß Kapitel 3.1 gereinigt wurde, wird diese in die Probenhalterung der Kühleinheit platziert.¹ Für temperaturabhängige Messungen ist diese zuvor auf die gewünschte Temperatur eingestellt worden, wobei sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen Probe und Kühleinheit innerhalb von 5 Minuten einstellt (siehe Kapitel 2.3 und 4.2). Im Anschluss wird das Mikrokalorimeter vorsichtig von hinten an die dünne Probenfolie gepresst, sodass ein ausreichend guter mechanischer und thermischer Kontakt zwischen dem Wärmesensor und der Probe gewährleistet ist. Der bewegbare Gasdosierer wird in einem Abstand von 8,5 mm zur Probe platziert. Das Goldschild, das sich ca. 1,5 mm von der Probe entfernt befindet, ist dabei zunächst geschlossen. Nach einem kurzen Vorlauf von 25 Sekunden wird die SCAC-Messung mit dem Einsetzen der Molekulpulse des Gasdosierers ($\nu=0,5 \text{ Hz}$) gestartet, die zwischen $2\text{-}8\cdot 10^{13}$ Moleküle/Puls enthalten.

¹ Das Prinzip der Messung wird hier am aktuellen Aufbau mit Kühleinheit beschrieben, unterscheidet sich jedoch im Wesentlichen nicht vom Messprinzip im älteren Aufbau.

3.3.1 Haftkoeffizient und Bedeckung

Zunächst ist das Goldschild geschlossen und blockt die Probe ab, sodass alle Moleküle von dem Goldschild reflektiert werden. Ein konstanter Anteil der Teilchen wird vom QMS als entsprechender Partialdruck detektiert und kann der Gesamtanzahl an Molekülen pro Puls zugeordnet werden. Nach Öffnen des drehbaren Goldschildes werden die Moleküle durch die Lochblende exakt auf die Platinprobe geleitet, sodass der eintretende Adsorptionsprozess zu einem Einbrechen der QMS-Intensitäten führt. Mit steigender Bedeckung sinkt die Anzahl an möglichen Adsorptionsplätzen, und damit die Adsorptionswahrscheinlichkeit, was sich in einem Anstieg der QMS-Signale mit der Zeit widerspiegelt. Sobald keine Adsorption mehr stattfindet, sollten die QMS-Intensitäten den Anfangswert vor dem Öffnen des Goldschildes wieder erreichen und konstant bleiben.

Ein typischer Verlauf der QMS-Signale sowie deren Integrale (blaue Punkte) sind in Abbildung 3.4 für das System Benzol/Pt(111) bei 300 K gezeigt.

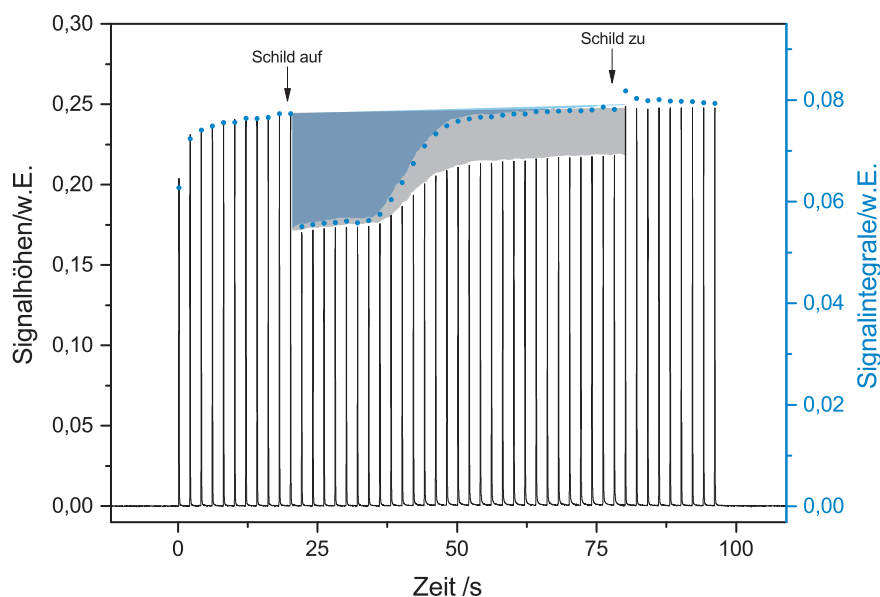


Abbildung 3.4: Darstellung eines typischen Verlaufs der QMS-Signale sowie deren Integrale (blaue Punkte) während einer SCAC-Messung des Systems Benzol/Pt(111). Die graue Fläche soll dabei die Anzahl kurzzeitig adsorbierter Teilchen verdeutlichen, die blaue Fläche repräsentiert dagegen die Netto-Anzahl an adsorbierten Molekülen (siehe weiter unten im Text). Man beachte, dass die blaue Fläche einen großen Teil der graue Fläche verdeckt.

Das oben beschriebene Einknicken der Signalintensitäten bei Öffnen des Schildes, sowie deren sukzessives Ansteigen bis zu einer Art Plateau, ist deutlich zu erkennen. Die eingezeichneten Flächen repräsentieren dabei die Anzahl an adsorbierten Teilchen, wobei sich die graue Fläche dabei auf die Signalthöhen, und die blaue auf

die Signalintegrale bezieht. Es ist ersichtlich, dass sich die beiden Flächen in ihrer Größe klar unterscheiden, da das Plateau bei den Signalthöhen signifikant unter den Signalen bei geschlossenem Schild liegt, wohingegen die Signalintegrale in guter Näherung wieder auf das Ursprungs- bzw. Endniveau ansteigen. Dieses Verhalten wird bei genauerer Betrachtung der QMS-Signalverläufe ersichtlich und kann über kinetische Prozesse der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche erklärt werden.

Abbildung 3.5 vergleicht exemplarisch das letzte QMS-Signal bei geöffnetem Schild und das erste Signal bei geschlossenem Schild aus Abbildung 3.4. Dabei ist zu sehen, dass der exponentielle Abfall des Signals bei noch geöffnetem Schild flacher verläuft als der des Signals bei geschlossenem Schild, sodass sich die Signalthöhen zwar unterscheiden, die Signalintegrale jedoch identisch bleiben.

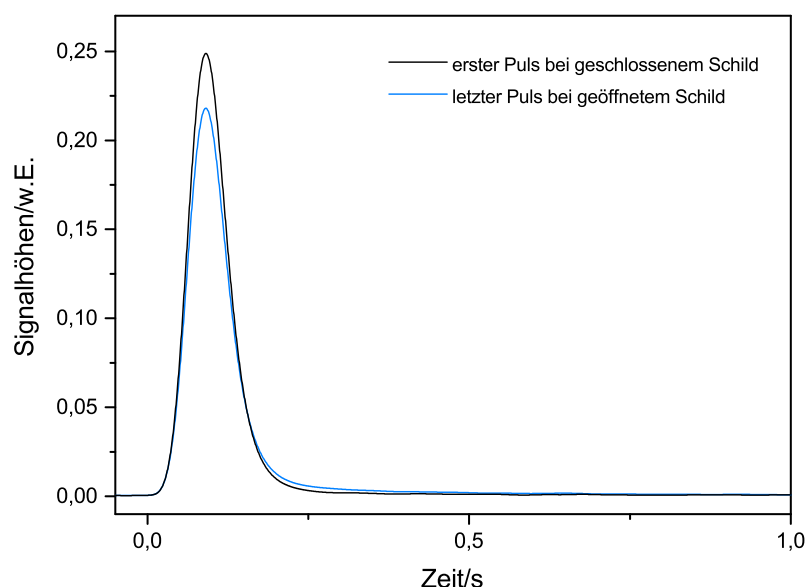


Abbildung 3.5: Vergleich des QMS-Signals bei hoher Bedeckung (blau) mit einem Signal bei geschlossenem Goldschild (schwarz). Eine größere Verweilzeit der Teilchen auf der bereits bedeckten Platinoberfläche gegenüber des weitestgehend inerten Goldschilds führt zu einer Verbreiterung des QMS-Signals. Die Flächen unter den beiden Kurven, die die absolute Anzahl an zwischen den Pulsen desorbierten Teilchen angibt, ist dabei jedoch ungefähr gleich groß, wie aus dem Verlauf der Signalintegrale aus Abbildung 3.4 zu entnehmen ist.

Dieses ungleiche Verhalten im Auslaufen der Signale kann durch unterschiedliche Verweilzeiten der Moleküle auf dem Goldschild (geschlossenes Schild) bzw. auf der bedeckten Platinoberflächen (geöffnetes Schild) erklärt werden. Im ersten Fall werden die Teilchen quasi-reflektiert, ohne eine Wechselwirkung mit der weitestgehend inerten Goldoberfläche einzugehen. Treffen die Moleküle hingegen auf die bereits

bedeckte Platinoberfläche, so können diese in einen beweglichen physisorbierten Zustand (Vorstufenzustand) übergehen. Darin können die Teilchen über die bedeckte Oberfläche „hüpfen“, um an freien Adsorptionsplatz zu finden, bevor sie von der Oberfläche desorbieren [40]. Dies resultiert in einer größeren Verweilzeit der Moleküle auf der Oberfläche und somit in einem flacheren exponentiellen Abfall der QMS-Signale.

Aus den Daten aus Abbildung 3.4 kann nach einer von King und Wells entwickelten Methode [41] schließlich der sog. Haftkoeffizient bestimmt werden, der die Adsorptionswahrscheinlichkeit angibt. Verwendet man dabei die Signalintegrale, so erhält man den Netto-Haftkoeffizient $s_{i,net}$, der nur die Teilchen als adsorbiert definiert, die dauerhaft auf der Probe haften:

$$s_{i,net} = \frac{1}{f} \left(1 - \frac{\int p_i dt}{\int p_0 dt} \right). \quad (3.6)$$

Hier sind $\int p_i dt$ und $\int p_0 dt$ die Integrale der Partialdrucksignale für einen bestimmten Puls i und für die Referenzpulse bei geschlossenem Goldschild (siehe Abbildung 3.4). f ist der Anteil an Teilchen, der bei geöffnetem Goldschild tatsächlich auf die Probe trifft und stellt somit eine Apparaturkonstante dar. Kennt man den anfänglichen Haftkoeffizienten s_0 für ein bestimmtes System (z.B. $s_{0,net}=0,84$ für CO/Pt(111) bei 300 K [18]), so kann mit Hilfe von Gleichung 3.6 der Wert von f bestimmt werden. Aufgrund verschiedener Umbauten und Änderungen innerhalb des Aufbaus in der Messkammer hat sich f im Verlauf der Doktorarbeit mehrmals geändert und lag im Bereich zwischen $0,25 \pm 0,01$ und $0,45 \pm 0,01$.

Dieser Netto-Haftkoeffizient definiert zudem die Netto-Anzahl adsorbierter Teilchen pro Puls $N_{i,net}^{ads}$

$$N_{i,net}^{ads} = N_{Puls} \cdot f \cdot s_{i,net}, \quad (3.7)$$

wobei die Summation über alle Pulse im Grenzfall infinitesimal kleiner Pulsfrequenzen der blauen Fläche in Abbildung 3.4 entspräche. N_{Puls} ist hier die Anzahl der Moleküle pro Puls, die über den zeitlichen Druckabfall im Reservoir des Gasdosierers \dot{p} durch Anwenden der idealen Gasgleichung und unter Berücksichtigung der Pulsfrequenz ν bestimmt wird:

$$N_{Puls} = \frac{\dot{N}}{\nu} = \frac{\dot{p}V}{k_B T \nu}. \quad (3.8)$$

Mit Hilfe der Netto-Anzahl an adsorbierten Teilchen bzw. des Netto-Haftkoeffizienten kann nun die sog. Bedeckung θ zum Zeitpunkt i berechnet werden, die das Verhältnis zwischen den zum Zeitpunkt i besetzten, und allen möglichen Adsorptionsplätzen darstellt. Verwendet man hierfür die Anzahl an vorhandenen Oberflächenatomen N_{sur} , so erhält man eine absolute Bedeckung θ_{abs} :

$$\theta_{i,abs} = \frac{\sum_{i=1}^i N_{i,net}^{ads}}{N_{sur}} = \frac{N_{Puls} f \sum_{i=1}^i s_{i,net}}{N_{sur}}. \quad (3.9)$$

Werden die möglichen Adsorptionsplätze hingegen als die Anzahl maximal adsorbierter Teilchen bei der entsprechenden Temperatur definiert, so resultiert eine relative Bedeckung θ_{rel} :

$$\theta_{i,rel} = \frac{\sum_{i=1}^i N_{i,net}^{ads}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_{i,net}^{ads}} = \frac{\sum_{i=1}^i s_{i,net}}{\sum_{i=1}^{\infty} s_{i,net}}. \quad (3.10)$$

Verwendet man bei der Auswertung der QMS-Daten aus Abbildung 3.4 nicht die Signalintegrale, sondern die Signalthöhen, so erhält man in Analogie zu Gleichung 3.6 den kurzzeitigen Haftkoeffizient $s_{i,kurz}$, der neben den dauerhaft auch die nur kurzzeitig auf der Oberfläche haftenden Moleküle als adsorbiert betrachtet:

$$s_{i,kurz} = \frac{1}{f} \left(1 - \frac{h_i}{h_0} \right). \quad (3.11)$$

Hier sind h_i und h_0 die Höhen der Signale zum Zeitpunkt i und bei geschlossenem Goldschild. $s_{i,kurz}$ definiert wiederum die Anzahl kurzzeitig adsorbierter Teilchen $N_{i,kurz}^{ads}$, die entsprechend Gleichung 3.7 über

$$N_{i,kurz}^{ads} = N_{puls} \cdot f \cdot s_{i,kurz} \quad (3.12)$$

bestimmt werden können. Die Summation über alle Pulse geht im Grenzfall infinitesimal kleiner Pulsfrequenzen in die graue Fläche in Abbildung 3.4 über.

Ein Vergleich der beiden Flächen in Abbildung 3.4 macht deutlich, dass $N_{i,net}^{ads}$ und $N_{i,kurz}^{ads}$ bei kleinen Bedeckung nahezu identisch sind, sich jedoch zu höheren Bedeckungen immer stärker unterscheiden. Dies ist auch in den entsprechenden Haftkoeffizienten s_{net} und s_{kurz} zu beobachten, die in Abbildung 3.6 schließlich in Abhängigkeit der relativen Bedeckung θ_{rel} und der absoluten Bedeckung θ_{abs} aufgetragen sind.

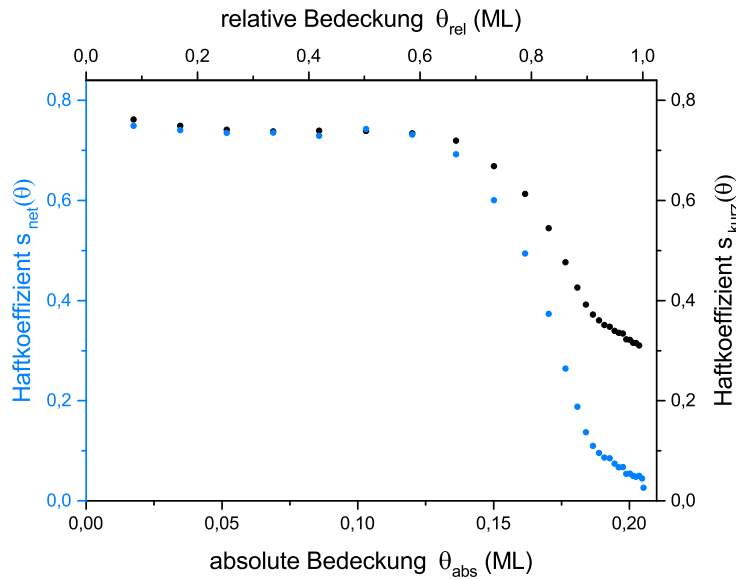


Abbildung 3.6: Darstellung des Netto-Haftkoeffizienten (blau) sowie des kurzzeitigen Haftkoeffizienten (schwarz) in Abhängigkeit der relativen Bedeckung θ_{rel} und der absoluten Bedeckung θ_{abs} . Der Netto-Haftkoeffizient geht bei hoher Bedeckung gegen Null, wohingegen der kurzzeitige Haftkoeffizient auf einen konstanten Wert zu läuft, da sich zwischen den Pulsen ein Adsorption-Desorption-Gleichgewicht einstellt. Eine Monolage ist in dieser Messung bei einer absoluten Bedeckung von ca. 0,2 ML erreicht, wodurch man schlussfolgern kann, dass ein Benzol-Molekül im Mittel fünf Oberflächen-Platinatome bedeckt.

Man erkennt deutlich, dass $s_{net}(\theta)$ bei maximaler Bedeckung gegen Null geht, wohingegen $s_{kurz}(\theta)$ auf einen konstanten Wert zuläuft. Dies kann über ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zwischen der bedeckten Probe und der entsprechenden Gasphase erklärt werden, in dem die kurzzeitig haftenden Teilchen innerhalb der Pulsdauer von 2 Sekunden wieder von der Probe desorbieren und so zu

einem verkleinerten aber verbreiterten QMS-Signal beitragen (vgl. Abbildung 3.5). Dadurch wird bei hohen Bedeckungen eine scheinbare Adsorption mit $s_{kurz}(\theta) \neq 0$ beobachtet, wobei netto keine Adsorption mehr stattfindet.

3.3.2 Molare Adsorptionseenthalpien

Die pro Puls an der Oberfläche adsorbierten Teilchen $N_{i,kurz}^{ads}$ tragen eine Wärmemenge Δq_{cal} im Bereich einiger Mikrojoule in die dünne Pt(111)-Folie ein, die als Adsorptionswärme definiert werden soll. Dieser Adsorptionsprozess führt gemäß

$$\Delta q_{cal} = c_V \Delta T \quad (3.13)$$

zu einer Erwärmung ΔT der dünnen Pt(111)-Folie von einigen Millikelvin, wobei c_V die Wärmekapazität der Probe bei konstantem Volumen ist. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Wärmeleitung innerhalb der Platinfolie viel schneller verläuft als über angrenzenden Bauteilen wie z.B. die punktverschweißten Tantalbleche. Diese Temperaturänderung wird auf die PVDF-Folie des Mikrokalorimeters übertragen, die aufgrund ihres pyroelektrischen Charakters mit einer Änderung ihrer elektrischen Polarisation P reagiert. Dadurch wird der sog. pyroelektrische Koeffizient p_{el} bei konstantem elektrischen Feld E und elastischem Stress σ gemäß

$$p_{el} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,\sigma} \quad (3.14)$$

definiert. Die resultierende Ladungstrennung wird über die auf die PVDF-Folie aufgedampfte Goldschicht auf zwei Kupferelektroden übertragen und als pyroelektrischer Strom

$$I_{pyro} = A \cdot p_{el} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.15)$$

detektiert [42]. Dabei ist A die mit der Probe kontaktierte Fläche der PVDF-Folie. Aus den Gleichungen 3.13 und 3.15 ist ersichtlich, dass der gemessene pyroelektrische Strom direkt proportional zur zeitlichen Änderung der eingetragenen Wärme $\dot{\Delta q}_{cal}$ ist. Die so detektierten Ströme liegen im Bereich einiger Pikoampere und werden

anschließend über einen Strom-Spannungswandler mit einem Faktor von 10^{11} V/A verstärkt und von einem Computer aufgenommen.

Ein typischer Verlauf der pyroelektrischen Signale für das System Benzol/Pt(111) ist in Abbildung 3.7 gezeigt, wobei im Einsatz exemplarisch das erste Signal vergrößert abgebildet ist. Es zeigt einen schnellen linearen Anstieg und ein etwas langsames Abfallen bis in den negativen Bereich, bevor es asymptotisch gegen Null läuft. Da das Signal die zeitliche Änderung der eingetragenen Wärme darstellt, spiegelt der Verlauf mit Werten größer Null eine Erwärmung, mit Werten kleiner Null dagegen eine Abkühlung der Probe wider.

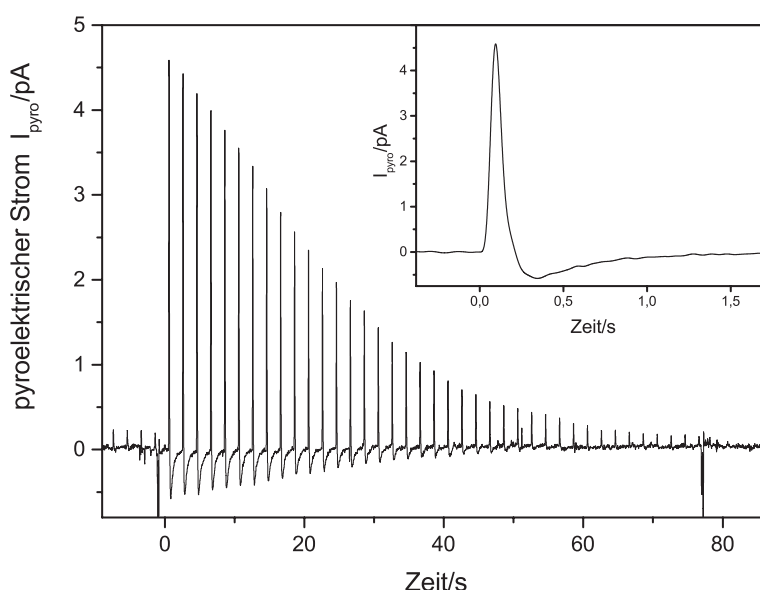


Abbildung 3.7: Exemplarischer Verlauf sowie vergrößerte Darstellung der pyroelektrischen Signale einer SCAC-Messung für das System Benzol/Pt(111). Die Störsignale am Anfang und am Ende der Messung sind auf das Öffnen bzw. das Schließen des Goldschildes zurückzuführen.

Um den gemessenen Wärmesignalen einen absoluten Betrag zuordnen zu können, wird das Mikrokalorimeter vor und nach jeder SCAC-Messung mit einem mechanisch gepulsten Diodenlaser ($\lambda = 645$ nm) kalibriert, indem dessen Energie direkt mit Hilfe einer NIST-zertifizierten Diode bestimmt wird. Dabei ist darauf zu achten, dass die Form der pyroelektrischen Signale durch die Laserpulse und durch den Adsorptionsprozess identisch sind, da in diesem Fall die Höhen (und nicht die Integrale) der pyroelektrischen Signale als Maß für die eingetragene Wärme verwendet werden können, womit eine Erhöhung der Genauigkeit und der Empfindlichkeit einhergeht (siehe Kapitel 4.2).

Die über die Signalhöhen erhaltenen relativen Wärmemengen pro Puls $h_{i,ads}$ können schließlich über die Kalibration gemäß

$$\Delta q_{i,cal} = q_{Laser} \frac{h_{i,ads}}{h_{Laser}} \quad (3.16)$$

in absolute Wärmemengen pro Puls umgerechnet werden. Dabei stellt q_{Laser} die Energie der Laserpulse und h_{Laser} die Höhe der entsprechenden pyroelektrischen Signale dar. Damit kann die pro Puls eingetragene molare Wärmemenge durch

$$\Delta q_{i,cal,m} = \frac{\Delta q_{i,cal}}{N_{i,kurz}^{ads}} N_A \quad (3.17)$$

ermittelt werden. Es sei angemerkt, dass sowohl die langfristig, als auch die kurzzeitig auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen einen Wärmebeitrag liefern, sodass für die Bestimmung der Adsorptionswärmen $N_{i,kurz}^{ads}$ verwendet werden muss.

Um im letzten Schritt die gewünschten differentiellen, molaren Standard-Adsorptionseenthalpien $\Delta H_{i,m}^\circ$ zu erhalten, muss $\Delta q_{i,cal,m}$ um vier Terme korrigiert werden [30].

$$\begin{aligned} \Delta H_{i,m}^\circ = & -\Delta q_{i,cal,m} + \frac{1}{2}RT_Q - RT_P - \int_{T_Q}^{T_P} C_{v,m} dT - \\ & \left(\frac{1}{s_{i,kurz}} - 1 \right) \int_{T_Q}^{T_P} \left(C_{v,m} + \frac{1}{2}R \right) dT. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Der erste Term berücksichtigt dabei die erhöhte kinetische Energie der Teilchen eines effusiven Molekularstrahl bei der Quellen-Temperatur T_Q (vgl. Kapitel 4.1.3) [43]. Der zweite Term rechnet die gemessenen Adsorptionsenergien (per Definition bei konstantem Volumen) in die entsprechenden Adsorptionseenthalpien (per Definition bei konstantem Druck) bei der Proben-Temperatur T_P um, wobei von einem idealen Gas ausgegangen wird. Die Terme drei und vier sind nur für temperaturabhängige SCAC-Messungen relevant und berücksichtigen das Abkühlen bzw. das Erwärmen der adsorbierten (Term drei) und der reflektierten Teilchen (Term vier) von T_Q nach T_P . Hierbei sind $s_{i,kurz}$ der kurzzeitige Haftkoeffizient (vgl. Gleichung 3.11) und $C_{v,m}$ die molare Wärmekapazität eines idealen Gases bei konstantem Volumen.

Die so erhaltenen differentiellen, molaren Standard-Adsorptionsenthalpien werden schließlich gegen die relative oder die absolute Bedeckung aufgetragen, sodass aus $\Delta H_{i,m}^\circ$ gerade $\Delta H_m^\circ(\theta)$ wird. Im Folgenden werden die Begriffe Enthalpie und Wärme als Synonyme eingesetzt. Es soll zudem angemerkt werden, dass es Konvention ist, $-\Delta H_m^\circ(\theta)$ zu betrachten, um positive Wärmen zu erhalten.

Neben der differentiellen Adsorptionsenthalpie spielt die integrale Adsorptionsenthalpie $\Delta H_m^{\circ,Int}(\theta)$ eine wichtige Rolle, vor allem wenn es um den Vergleich der experimentell erhaltenen Daten mit theoretischen Rechnungen z.B. aus der Dichtefunktional-Theorie (DFT) geht. Sie kann aus den differentiellen Werten abgeleitet werden

$$\Delta H_m^{\circ,Int}(\theta_j) = \frac{\sum_{j=1}^j \Delta H_m^\circ(\theta) \Delta \theta_j}{\sum_{j=1}^j \Delta \theta_j} \quad (3.19)$$

und gibt bei der betrachteten Bedeckung θ_j die mittlere, eingetragene Wärmemenge an und simuliert so die Adsorption eines einzigen, großen Gaspulses von $\theta=0 \rightarrow \theta=\theta_j$.

In Abbildung 3.8 sind schließlich zwei typische Verläufe der differentiellen sowie der integralen molaren Standard-Adsorptionsenthalpien in Abhängigkeit der absoluten Bedeckung dargestellt.

Aufgrund von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen und/oder der Verringerung der *d*-Elektronendichte der Oberflächenplatinatome ist grundsätzlich ein Abfallen der differentiellen Wärmen mit steigender Bedeckung für fast alle Systeme zu beobachten. Aus dem Verlauf der differentiellen Wärmen mit der Bedeckung wurden so teilweise direkte Informationen über die entsprechenden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen erhalten [5].

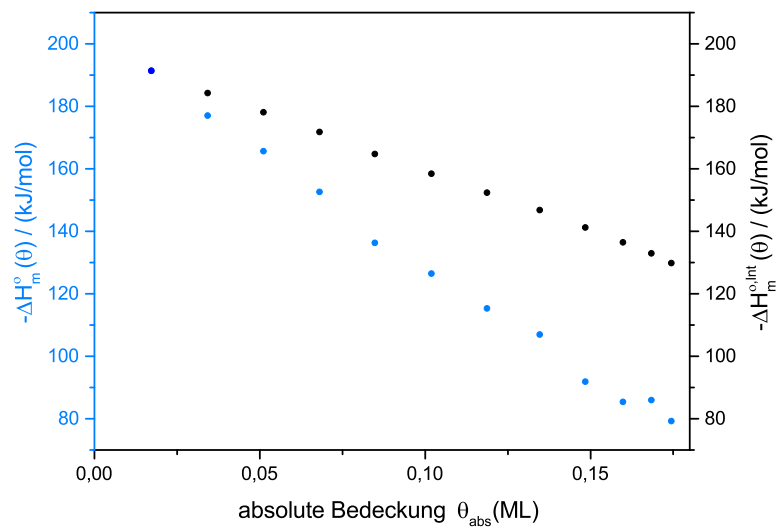


Abbildung 3.8: Exemplarischer Verlauf der differentiellen (blau) sowie der integralen (schwarz) molaren Standard-Adsorptionsenthalpie in Abhängigkeit der absoluten Bedeckung für das System Benzol/Pt(111) bei 300 K.

4 Experimentelle Voruntersuchungen

4.1 Molekularstrahlprofil

Für die Auswertung der SCAC-Experimente sind Kenntnisse über die innere Energie der Teilchen im Molekularstrahl sowie dessen Strahlprofil notwendig, da beides die freigesetzte Adsorptionsenthalpie beeinflusst. Bisher ist man bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Gasdosierer von einer effusiven Molekularstrahlquelle ausgegangen. Eine direkte Bestimmung dessen physikalischer Eigenschaften ist jedoch aufwendig, sodass hier ein Vergleich der experimentell erhaltenen Strahlprofile mit einem geeigneten theoretischen Modell herangezogen wird, um den effusiven Charakter der Molekularstrahlquelle zu bestätigen. Zudem dient die Abbildung des Strahlprofils mit Lochblende zur Überprüfung der Funktionstüchtigkeit und der Position der zum Abschälen verwendeten Blende.

4.1.1 Molekularstrahl mit Lochblende

Die Messanordnung zur Bestimmung des Molekularstrahls mit Lochblende ist schematisch in Abbildung 4.1 gezeigt.

Der Abstand zwischen Gasdosierer und Abtastblende beträgt dabei $z=8,5$ mm und entspricht somit der Anordnung während der SCAC-Experimente. Die Lochblende ist so positioniert, dass die Ausdehnung des Molekularstrahls an der Messposition gerade der Ausdehnung der entsprechenden Probe entspricht (hier mit einem Durchmesser von 7,4 mm und als blaue Linie in der Abbildung gezeigt). Dies wird in Abbildung 4.1 durch die Größen θ_{max} und x_{max} verdeutlicht. Die Abtastblende bewegt sich in Schritten zwischen 0,25 mm und 1 mm in x-, y- oder z-Richtung und rastert dabei den Molekularstrahl ab, wobei die erhaltenen Intensitäten in Abhängigkeit des Abstandes x oder des Winkels θ betrachtet werden können (siehe Kapitel 4.1.3).

In Abbildung 4.2 ist das Strahlprofil mit Lochblende in x-Richtung (a) sowie als 3D Ansicht in der xy-Ebene (b) dargestellt. Die Probenausdehnung ($d=7,4$ mm) ist jeweils in blau angedeutet. Der abschälende Einfluss der Lochblende ist in beiden Abbildungen durch einen starken Intensitätseinbruch bei Abständen ab $x=3$ mm

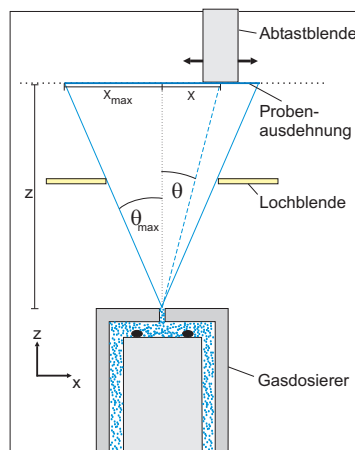


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung des Molekularstrahls mit Lochblende. Der Abstand z zwischen Gasdosierer und Abtastblende beträgt 8,5 mm und entspricht der Anordnung während der SCAC-Experimente. Eine Lochblende (Dicke 1,5 mm) schält dabei den Molekularstrahl so ab, dass dessen Ausdehnung an der Messposition der der Probe entspricht. Die Abtastblende wird in kleinen Schritten zwischen 0,25 mm und 1 mm in x-, y- oder z-Richtung bewegt und rastert das Profil des Molekularstrahls ab.

deutlich erkennbar. Zudem deckt der Molekularstrahl sehr gut die Probe ab und trifft dabei nicht auf äußere Bestandteile wie z.B. das Tantalblech, was eine Beeinträchtigung der Messergebnisse zur Folge hätte, sodass von einer gut ausgerichteten Messanordnung ausgegangen werden kann. Es soll an dieser Stelle noch angemerkt werden, dass eine Variation der Blendendicke zwischen 1-4 mm insgesamt keine merkliche Veränderung in den Strahlprofilen hervorgerufen hat.

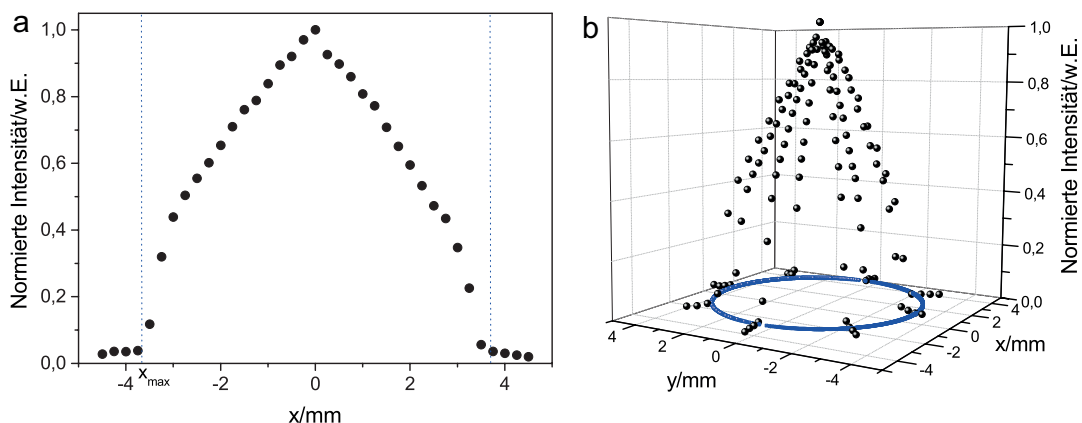


Abbildung 4.2: Darstellung des Strahlprofils mit Lochblende in x-Richtung (a) sowie als 3D Ansicht in der xy-Ebene (b), aufgenommen gemäß der Messanordnung aus Abbildung 4.1. In blau ist in beiden Abbildungen die Probenabmessung mit $d=7,4$ mm angedeutet.

Eine weitere wichtige Erkenntnis stellt die aus Abbildung 4.2 ersichtliche Inhomogenität des Strahlprofils dar, die zu einer ungleichmäßig verteilten Adsorbatkonzentration auf der Oberfläche während der SCAC-Experimente führt. So wird die Sättigungsbedeckung der Probe im Zentrum bei $x=0$ mm deutlich schneller erreicht als bei $x=2,5$ mm, wo nur noch ca. die Hälfte der Strahlintensität des Maximums auf der Oberfläche ankommt. Aus diesem Grund stellen die in dieser Arbeit beschriebenen Bedeckungsgrade immer über die gesamte Probenoberfläche gemittelte Bedeckungen dar. Dies hat unter anderem Auswirkungen auf die Deutung der temperaturabhängigen Adsorptionsenthalpien, was in Kapitel 5.2.1 näher erläutert wird.

4.1.2 Theorie der effusiven Molekularstrahlen

Die Effusion durch eine kleine, dünne Blende stellt eine einfache Form einer Molekularstrahlquelle dar und kann im Rahmen der kinetischen Gastheorie qualitativ vollständig interpretiert und verstanden werden. Strömt aus einer dünnen, konzentrischen Blendenöffnung mit einem Durchmesser d_B ein als ideal angenommenes Gas mit dem Druck p_1 in einen niedrigeren Druckbereich mit dem Druck p_0 , so wird unter der Voraussetzung vernachlässigbar kleiner Teilchenzahlen im Niederdruckbereich ($N_0 \approx 0$) und einer sehr großen mittleren freien Weglänge des ausströmenden Gases gegenüber des Blendendurchmessers d_B ($\lambda \gg d_B$), ein Molekularstrahl ohne interne Teilchen-Teilchen Stöße erzeugt, der im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht [44]. Dadurch können verschiedene physikalische Eigenschaften der Teilchen wie deren innere Energie oder deren radiale Intensitätsverteilung im Molekularstrahl exakt über die kinetische Gastheorie beschrieben werden.

Für diese Art der Effusion erhält man im entsprechenden Molekularstrahl eine winkelabhängige Verteilung nach dem Kosinusetz gemäß

$$I(\theta)d\omega = \frac{n_0 \tilde{v}}{4} d\sigma \cos\theta \frac{d\omega}{\pi} = v_0 d\sigma \cos\theta \frac{d\omega}{\pi}, \quad (4.1)$$

wobei $I(\theta)d\omega$ die Anzahl der Teilchen pro Zeiteinheit ist, die durch das Flächenelement der Blendenöffnung $d\sigma$ austritt. Hierbei ist n_0 die Teilchenzahldichte, \tilde{v} die mittlere Geschwindigkeit und $d\omega$ das Winkелеlement, dessen Achse relativ zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls den Winkel θ festlegt [44].

Der in dieser Arbeit verwendete Gasdosierer stellt eine Modifikation der oben beschriebenen Molekularstrahlquelle mit dünner Blende dar. Die Austrittsöffnung ist hier

ein kleiner, zylindrischer Kanal mit der Länge L und dem Durchmesser d_K . Dabei ist die sog. Knudsen-Zahl, die über $K_{nL} = \lambda/L$ definiert ist, entscheidend für die physikalischen Eigenschaften des entstehenden Molekularstrahls. Für $K_{nL} > 10$ gilt, dass beim Durchströmen des Kanals keine Teilchen-Teilchen Stöße, sondern ausschließlich Wandstöße stattfinden können, sodass der Kanal als „transparent“ bezeichnet wird und erneut ein freier, molekularer Teilchenstrom entsteht, der im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung steht. Die radiale Intensitätsverteilung kann in diesem Fall zwar nicht mehr exakt, aber mit Hilfe von numerischen Methoden und gewissen Näherungen noch immer sehr gut über die kinetische Gastheorie beschrieben werden. Als Resultat erhält man

$$I(\theta) = \frac{\nu_0}{\pi} \sigma j(\theta), \quad (4.2)$$

wobei σ die Fläche der Blendenöffnung und ν_0 der in Gleichung 4.1 bereits definierte Teilchenfluss ist. Dabei ist $j(\theta)$ eine komplexe Funktion, die schlussendlich das Molekularstrahlprofil abbildet und von mehreren teils apparativen Parametern abhängt [44].

Für $\tan\theta \leq d_K/L$ besteht die radiale Verteilung aus Teilchen, die den Kanal mit und ohne das Stoßen der Wand passiert haben, für $\tan\theta \geq d_K/L$ hingegen tragen nur Teilchen mit Wandstößen zum Molekularstrahl bei. Diese beiden Fälle lassen sich mit einer neuen geometrischen Größe

$$q = \left(\frac{L}{d_K} \right) \tan\theta \quad (4.3)$$

ausdrücken, sodass entweder $q \leq 1$ (keine Wandstöße und Wandstöße) oder $q \geq 1$ (nur Wandstöße) vorliegt. Daraus resultieren zwei von q abhängige Anteile von $j(\theta)$, die sich zu

$$j(\theta) = \alpha \cos\theta + \frac{2}{\pi} \cos\theta \left[(1 - \alpha) R + \frac{2}{3q} (1 - 2\alpha) \left((1 - q^2)^{3/2} \right) \right] \quad \text{für } q \leq 1 \quad (4.4)$$

$$j(\theta) = \alpha \cos\theta + \frac{4}{3\pi q} (1 - 2\alpha) \cos\theta \quad \text{für } q \geq 1 \quad (4.5)$$

ergeben [44]. Hier ist R eine von q abhängige Funktion¹ und α eine Konstante², die ausschließlich von einem weiteren apparativen Parameter $\beta = d_K/L$ abhängt, der das Verhältnis zwischen dem Blendendurchmesser und Länge des Kanals darstellt [44]. In nachfolgender Abbildung 4.3 sind exemplarisch für verschiedene Werte für β die aus den Gleichungen 4.4 und 4.5 resultierenden, theoretischen effusiven Molekularstrahlprofile dargestellt.

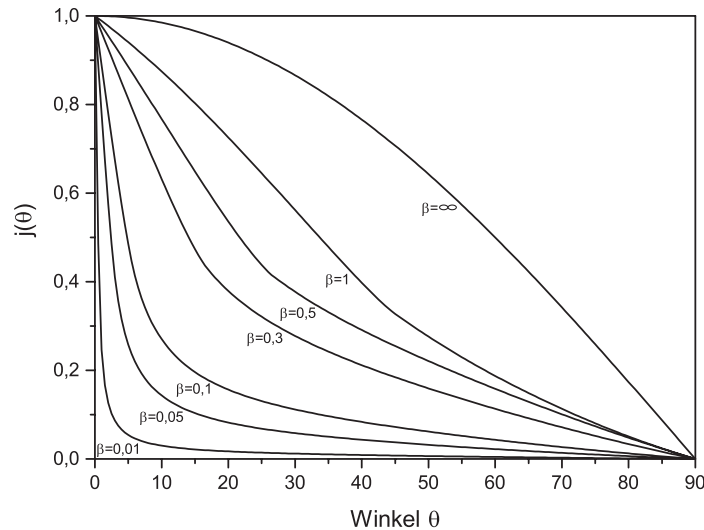


Abbildung 4.3: Darstellung der aus den Gleichungen 4.4 und 4.5 resultierenden theoretischen, effusiven Molekularstrahlprofile für $\beta = 0,01$, $\beta = 0,05$, $\beta = 0,1$, $\beta = 0,3$, $\beta = 0,5$, $\beta = 1$ und $\beta = \infty$.

Für große β , sprich kleine Werte von L , geht Gleichung 4.2 in Gleichung 4.1 über und man erhält in Einklang mit der Theorie der unendlich dünnen Blende ein kosinusförmiges Strahlprofil, was in Abbildung 4.3 durch $\beta = \infty$ repräsentiert wird. Mit sinkendem β , und damit mit steigender Kanallänge L , wird das Molekularstrahlprofil hingegen immer fokussierter, da sich durch die zunehmenden Wandstöße eine immer gerichteter Bewegung der Teilchen ausbildet. So sind für $\beta = 0,01$ bereits 76% der Teilchen in dem Bereich zwischen $\theta = 0 - 20^\circ$ enthalten, wobei es für den Fall $\beta = \infty$ lediglich 34% sind.

4.1.3 Molekularstrahl ohne Lochblende

Die physikalische Natur des Molekularstrahls spielt eine wichtige Rolle für die SCAC-Experimente, da sich die thermodynamischen Eigenschaften des Adsorbats auf die zu untersuchenden Größen wie z.B. die Adsorptionswärme auswirken. Um die zugrun-

¹ $R = \arccos(q) - q(1 - q^2)^{1/2}$

² $\alpha = \frac{1}{2} - \frac{1}{3\beta^2} \left(\frac{1 - 2\beta^3 + (2\beta^2 - 1)(1 + \beta^2)^{1/2}}{(1 + \beta^2)^{1/2} - \beta^2 \sinh^{-1}(\frac{1}{\beta})} \right)$

de liegenden physikalisch-chemischen Vorgänge im Detail verstehen zu können, ist eine korrekte physikalische Beschreibung und Interpretation der Experimente von Bedeutung. Im Falle des Strahlprofils kann dies im einfachsten Fall durch einen Vergleich der experimentell erhaltenen Daten mit einem geeigneten theoretischen Modell erfolgen, welches das Experiment möglichst gut abbildet.

In Abbildung 4.4 a sind Strahlprofile von CO für drei verschiedene Abstände zwischen Gasdosierer und Abtastblende in Abhängigkeit von x dargestellt.

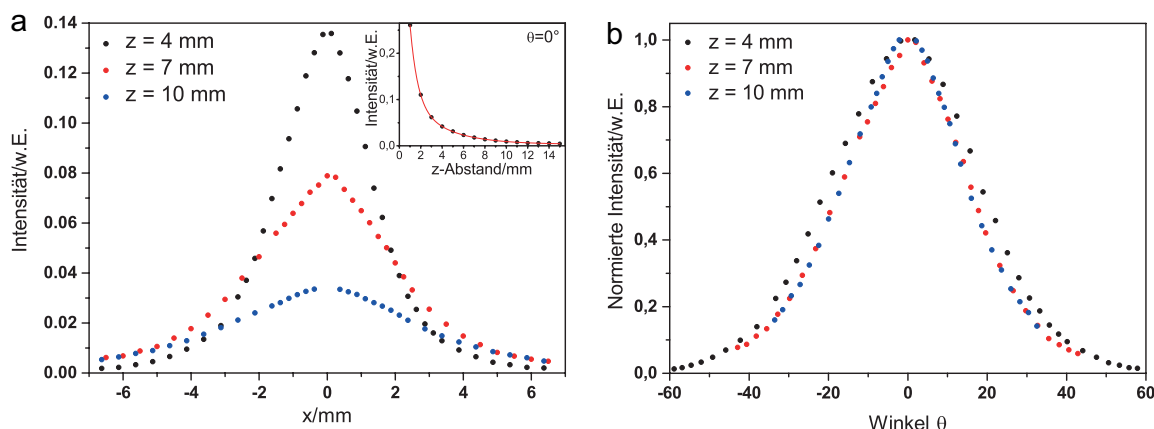


Abbildung 4.4: a. Molekularstrahlprofile ohne Lochblende von CO für drei verschiedene Abstände von Gasdosierer zu Abtastblende ($z=4$ mm, $z=7$ mm und $z=10$ mm), aufgetragen gegen die Verschiebung x . **Einsatz:** Molekularstrahlintensitäten bei $x=0$ mm bzw. $\theta=0^\circ$ in Abhängigkeit des Abstandes z . Man beachte, dass diese Daten nicht mit denen aus a. vergleichbar sind, da sie aus verschiedenen Experimenten erhalten wurden. b. Die drei Molekularstrahlprofile aus a. in Abhängigkeit des Winkels θ .

Dabei ist eine deutliche Verbreiterung der Profile mit steigendem Abstand ersichtlich, wobei man aufgrund der Massenerhaltung ein konstantes Integral der Kurven über den gesamten Raum erwartet. Dies ist in Abbildung 4.4 a so nicht gegeben, was auf eine begrenzte Sensitivität des Detektors und einen Einfluss der Saugleistung der Turbomolekularpumpe auf die betrachteten Flugstrecken zurückzuführen ist. Die Intensität im Maximum in Abhängigkeit des Abstandes z nimmt dabei exponentiell ab, was in dem Einsatz in Abbildung 4.4 a am Beispiel von $\theta=0$ gezeigt wird. Man beachte, dass die Ergebnisse aus 4.4 a und dessen Einsatz aus zwei unabhängig voneinander durchgeführten Experimenten resultieren und ein direkter Vergleich der Werte somit nicht zulässig ist.

Um die aufgenommenen Strahlprofile mit dem oben beschriebenen theoretischen Modell aus Kapitel 4.1.2 vergleichen zu können, müssen zunächst verschiedene Faktoren beachtet und gewisse Korrekturen vorgenommen werden. Zum einen ist es nötig, die Rohdaten aus Abbildung 4.4 a in Abhängigkeit des Winkels θ aufzutragen, um zu einer radialen Verteilung der Intensität zu gelangen. Dies ist in

Abbildung 4.4 b in normierter Form dargestellt. Man erkennt, dass die Strahlprofile dadurch näherungsweise unabhängig vom z-Abstand die selbe Form aufweisen, wobei die Profile mit $z=7$ mm und $z=10$ mm sehr gut übereinander liegen und die Daten mit $z=4$ mm nur ein wenig abweichen.

Um die Ortsabhängigkeit der Profile bezüglich der z-Richtung komplett zu eliminieren, und die physikalisch korrekte radiale Intensitätsverteilung erhalten zu können, müssen zwei zusätzliche Korrekturen vorgenommen werden, die den nicht optimalen experimentellen Aufbau kompensieren, wie in Abbildung 4.5 verdeutlicht wird. Ausgehend von einer Startposition $I_{r_a,0}$ (schwarz) bei einem Winkel von 0° , einem Abstand r_a und mit der Detektoröffnungsfläche $\Delta\theta_a$ wird der fix ausgerichtete Detektor im Experiment auf einer geraden Strecke entlang der x (bzw. y)- Achse auf die Position $I_{r_b,\theta}$ (blau) bewegt. Dadurch muss eine verkleinerte effektive Detektoröffnungsfläche ($\Delta\theta_b$) sowie eine vergrößerte Wegstrecke (r_b) gegenüber der entsprechenden radialen Bahn mit drehbarem Detektor ($I_{r_a,\theta}$ (rot) mit $\Delta\theta_a$ und r_a) berücksichtigt werden.

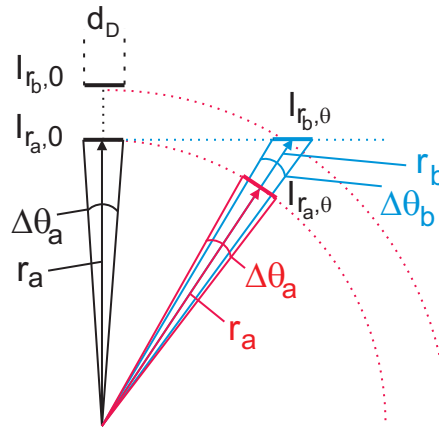


Abbildung 4.5: Veranschaulichung der Notwendigkeit zur Korrektur der gemessenen Intensitäten aufgrund einer verkleinerten effektiven Detektoröffnungsfläche ($\Delta\theta_b$) und einer vergrößerten Wegstrecke r_b an der Position $I_{r_b,\theta}$ (blau) gegenüber einer radialen Intensitätsbestimmung an der Position $I_{r_a,\theta}$ (rot) mit der Detektoröffnungsfläche ($\Delta\theta_a$) und der Wegstrecke r_a . Der Durchmesser der Detektoröffnung ist hierbei d_D .

Für eine radiale Intensitätsverteilung gilt gemäß Abbildung 4.5, dass das Verhältnis $I_{r_a,0}/I_{r_a,\theta}$ gleich $I_{r_b,0}/I_{r_b,\theta}$ sein muss (wenn es sich um das selbe θ handelt). Damit kann die gesuchte Intensität am Punkt $I_{r_a,\theta}$ nach

$$I_{r_a,\theta} = I_{r_b,\theta} \cdot \frac{I_{r_a,0}}{I_{r_b,0}} \quad (4.6)$$

bestimmt werden und der Intensitätsverlust aufgrund der vergrößerten Wegstrecke r_b gegenüber r_a ausgeglichen werden. Dabei sind $I_{r_b,\theta}$ die zu korrigierenden, gemessene Daten, und das Verhältnis $I_{r_a,0}/I_{r_b,0}$ wird aus dem exponentiellen Fit des Einsatzes in Abbildung 4.4 a berechnet.

Die Verminderung der effektiven Detektoröffnungsfläche, die linear mit $\Delta\theta$ verknüpft ist, wird über einfache, trigonometrische Zusammenhänge korrigiert:

$$I(\theta)_{\text{korrr.}} = \frac{I_{r_a,\theta}}{\Delta\theta} = \frac{I_{r_a,\theta}}{\arctan\left(\frac{x+0,5 d_D}{z}\right) - \arctan\left(\frac{x-0,5 d_D}{z}\right)} \quad (4.7)$$

Hierbei sind x und z die Abstände zwischen der Mitte des Gasdosierers und der Mitte des Detektors in x -, und z -Richtung (siehe Abbildung 4.1) und d_D der Durchmesser der Detektoröffnung von 0,5 mm.

In Abbildung 4.6 sind schließlich die so korrigierten Intensitäten, sowie das gemäß Kapitel 4.1.2 berechnete, effusive Strahlprofil durch einen Kanal mit $\beta = d_K/L = 0,5$ (grüne Linie) gezeigt. Die eingezeichneten vertikal-gestrichelten Linien verdeutlichen dabei den Bereich des Molekularstrahls, der im Experiment auf die Probe trifft, wobei die äußeren Teile durch eine Blende abgeschält werden (vgl. Kapitel 4.1.1). Das dargestellte theoretische Strahlprofil ist mit der Geometrie der Blendenöffnung gefaltet, sodass ein Vergleich mit den experimentell erhaltenen Profilen zulässig ist.

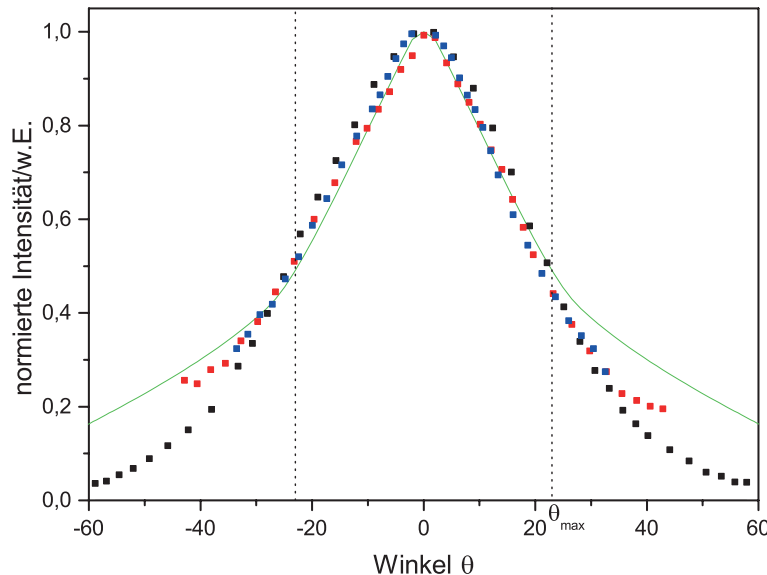


Abbildung 4.6: Vergleich der korrigierten, experimentell erhaltenen Strahlprofile mit dem theoretischen Modell des effusiven Molekularstrahls durch einen „transparenten“ zylindrischen Kanal mit einem geometrischen Faktor von $\beta = 0,5$ (grüne Linie), der die geometrische Struktur des Kanals von $\beta = 0,4 \pm 0,15$ hinreichend gut beschreibt.

Es ist zwar zu erkennen, dass für große Winkel das experimentell erhaltene Profil im Vergleich zum theoretischen Modell stärker abfällt. Im entscheidenden Bereich bis zu dem Winkel von $\theta_{max}=23^\circ$ stimmen jedoch Theorie und Experiment sehr gut überein, was mit den apparativen Gegebenheiten des Gasdosierers in Einklang ist. So ist der Durchmesser der Kanalöffnung $d_K=0,2\pm0,05$ mm, wobei die Länge des Kanals $L=0,5\pm0,1$ mm beträgt, sodass ein $\beta=0,5$ die geometrische Struktur des Kanals von $\beta = \frac{d_K}{L} = 0,4 \pm 0,15$ hinreichend gut beschreibt. Der Druck im Gasdosierer liegt typischerweise bei ca. 0,2 mbar, was einer mittleren freien Weglänge für CO von ca. 7 mm entspricht, sodass zudem die Bedingung für eine freie, molekulare Strömung ($K_{nL}=\lambda/L>10$) erfüllt ist.

Zusammenfassend kann deshalb festgehalten werden, dass der in den SCAC-Experimenten auf die Probe treffende, gepulste Molekularstrahl einen eindeutigen effusiven Charakter besitzt, sodass sich die Teilchen im Strahl im thermischen Gleichgewicht mit dem Gasreservoir befinden. Dies führt zu einer Erhöhung der inneren Energie der Moleküle im Molekularstrahl, die über die kinetische Gastheorie zu $\frac{1}{2}RT_Q$ bestimmt werden kann (T_Q ist die Temperatur der Molekularstrahlquelle) [43]. Dieser Beitrag muss schlussendlich bei der Bestimmung der durch die SCAC-Experimenten erhalten Adsorptionswärmen berücksichtigt werden (siehe Kapitel 3.3).

4.2 Leistungsfähigkeit der Kühleinheit

In diesem Kapitel sollen die Funktionsweise der Kühleinheit und deren Eigenschaften verdeutlicht, sowie die mit der Kühlung erhaltenen Resultate gezeigt und interpretiert werden.

Die Kühlleistung wird durch trockenes Stickstoffgas garantiert, welches mit einem Überdruck von 0,5 - 3 bar zunächst durch eine in flüssigem Stickstoff eingetauchte Spirale geleitet wird, um anschließend in die Kühleinheit eingekoppelt zu werden. Die große Oberfläche der Spirale sorgt für einen sehr guten Wärmetransfer zwischen dem Gas und dem flüssigen Stickstoff, sodass das vorgekühlte Gas Temperaturen bis zu 80 K erreicht.

Durch Variation des Gasdrucks können dabei der Wärmeübertrag auf die Kühleinheit und die Gleichgewichtsendtemperatur beeinflusst werden, wobei der mit einer PID-Einheit verbundene Bornitrid-Heizer gezielt gegensteuern kann, sodass über einige Stunden stabile Temperaturen im Bereich von 80 - 430 K³ innerhalb von weniger als 20 Minuten erreicht werden können.

Die Verwendung von OFHC-Kupfer sowohl für die Kühleinheit als auch für den Probenträger, kombiniert mit der sehr geringen Masse von nur 120 g, führt zu einem sehr effektiven Wärmetransfer. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, wird das Reservoir innerhalb von weniger als 15 Minuten auf eine Gleichgewichtsendtemperatur von 150 K gekühlt. Der Einsatz zeigt den Temperaturverlauf einer Testprobe, die mit Raumtemperatur in die so vorgekühlte Kühleinheit platziert wurde.

Die Testprobe ersetzt die 2 μm dünne Pt(111)-Folie, die zwischen zwei 0,1 mm dünne Tantalbleche verschweißt ist (siehe Kapitel 3.1). Die Testprobe besteht aus einem kleinen, 0,25 mm dicken Tantalblech mit den Abmessungen der Tantalbleche der Originalprobe von (11,6 x 11,6) mm² und ist auf den Kupferprobenträger geschraubt. Durch die deutlich größere Wärmekapazität der Testprobe ist ein Vergleich des thermischen Verhaltens mit der Originalprobe gerechtfertigt. Eine zweite Siliziumdiode ist auf das Tantal geklemmt und ermöglicht damit die Temperaturbestimmung vom Zentrum der Testprobe.

Der Einsatz in Abbildung 4.7 zeigt, dass das thermische Gleichgewicht zwischen der Testprobe ($T=300\text{ K}$) und der Kühleinheit ($T=150\text{ K}$) innerhalb von weniger als 5 Minuten erreicht ist. Eine Extrapolation der Daten ergibt, dass eine weitere Minute addiert werden muss, wenn man von einer Probe mit ca. 1100 K ausgeht, was die Ausheiztemperatur beim Reinigungsprozess darstellt (siehe Kapitel 3.1). Bei

³ Einschränkung zu höheren Temperaturen durch den irreversible Rückgang der pyroelektrischen Eigenschaften der β -PVDF Folie [19]

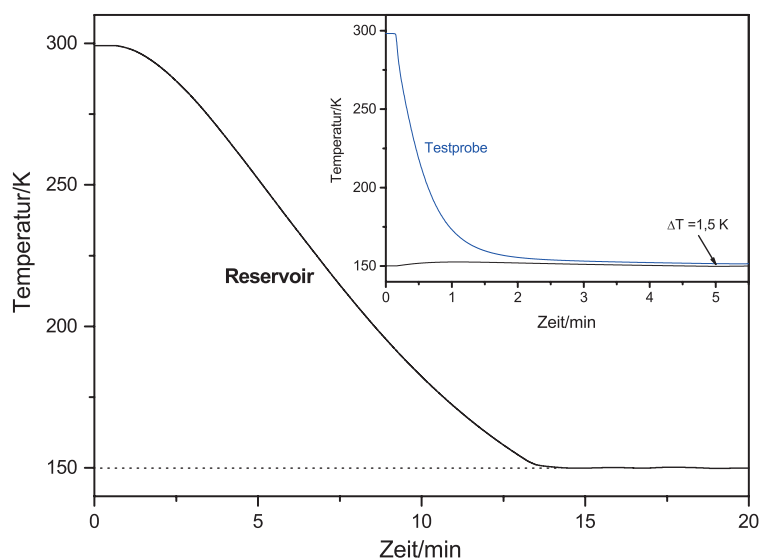


Abbildung 4.7: Der Temperaturverlauf des Reservoirs wird mit einer Siliziumdiode gemessen, die auf den Kupferblock geklemmt ist. Ein Gasdruck von 2 bar führt zu einem thermischen Gleichgewicht bei 150 K innerhalb von weniger als 15 Minuten. **Einsatz:** Der Temperaturverlauf einer Testprobe, auf die eine zweite Siliziumdiode geklemmt ist und die mit Raumtemperatur in die auf 150 K vorgekühlte Kühleinheit platziert wurde, zeigt das Erreichen des thermischen Gleichgewichts innerhalb weniger als 5 Minuten. Dabei wird eine Temperaturdifferenz von lediglich 1,5 K zwischen Testprobe und Kühleinheit gemessen.

kryogenen Temperaturen werden ca. weitere 10 Minuten benötigt, um eine adäquate Kontaktierung zwischen dem Mikrokalorimeter und der Probe herzustellen, sodass prinzipiell nach weniger als 30 Minuten nach der Probenreinigung die Tieftemperatur-SCAC-Messung gestartet werden kann. Solche kurzen Vorbereitungs-dauern zwischen Probenreinigung und Beginn der Experimente sind in der Untersuchung von Adsorptionsprozessen an Oberflächen essentiell, da die mit der Zeit eintretende Restgasadsorption zur Verunreinigungen der Oberfläche führt und dadurch oberflächensensitive Eigenschaften beeinflusst.

Eine Temperaturdifferenz zwischen der an dem Reservoir befestigten Siliziumdiode und der Testprobe von nur 1,5 K nach 5 Minuten (siehe Einsatz in Abbildung 4.7) zeigt, dass die Bestimmung der Proben temperatur über die Temperatur des Reservoirs gerechtfertigt ist.

Sowohl das schnelle Einstellen des thermischen Gleichgewichts zwischen Kühleinheit und Probe, als auch die präzise Bestimmung der Temperatur des Einkristalls während der Experimente stellen Vorteile gegenüber anderen Tieftemperatur-SCAC Aufbauten dar, bei denen Wartezeiten bis zu zwei Stunden und Unsicherheiten in der Bestimmung der Proben temperatur von bis zu 20 K beschrieben werden [19, 45].

Um das Ansprechverhalten und die Sensitivität des Mikrokalorimeters bei tiefen Temperaturen beschreiben zu können, werden in Abbildung 4.8 die pyroelektrischen Antworten auf einen Wärmeeintrag durch einen mechanisch-gepulsten Laser mit einer Frequenz von 0,5 Hz, einer Energie von $2,8 \mu\text{J}$ und einer Pulsdauer von 105 ms bei 300 K (schwarz) und 150 K (blau) mit der entsprechenden Antwort einer Photodiode (rot) verglichen. Die hier gewählte Energie von $2,8 \mu\text{J}$ bewegt sich dabei in der Größenordnung der freiwerdenden Wärmemengen innerhalb eines typischen SCAC-Experiments.

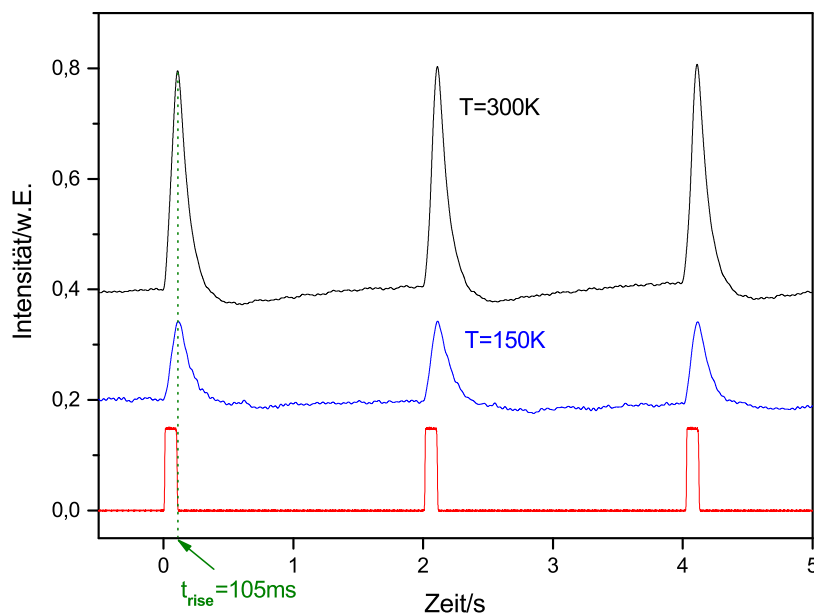


Abbildung 4.8: Pyroelektrische Antwort des Mikrokalorimeters bei 300 K (schwarz) und 150 K (blau) sowie die entsprechende Antwort einer Photodiode (rot) auf Wärmeeinträge durch einen mechanisch-gepulsten Laserstrahl mit einer Frequenz von 0,5 Hz, einer Pulsweite von 105 ms und einer Energie von $2,8 \mu\text{J}$ /Puls. Alle Pulse besitzen eine Anstiegszeit von 105 ms, wodurch die instantane Reaktion des Mikrokalorimeters auch bei tiefen Temperaturen gezeigt wird.

Die Intensität der pyroelektrischen Antwort bei 300 K ist im Vergleich zu 150 K um den Faktor 2,8 größer, wobei sich das Signal-Rausch-Verhältnis mit 85 bei 300 K und 25 bei 150 K um den Faktor 3,4 unterscheidet. Die recht starke Abnahme des Signal-Rausch-Verhältnis mit niedrigen Temperaturen kann zum einen durch die damit einhergehende Erniedrigung des pyroelektrischen Koeffizienten (vgl. Gleichung 3.14) und den damit verbundenen Intensitätsverlust erklärt werden [46, 47]. Zum anderen führen kleinste Druckschwankungen im Reservoir durch das Kühlgas zu erhöhten pyro- und piezoelektrischen Störsignalen, welche das Rauschen bei tiefen

Temperaturen verstärken. Trotz allem wird durch Abbildung 4.8 deutlich, dass das System Kühleinheit/Mikrokalorimeter auch bei 150 K konstante und gut ausgeprägte Signale erzeugt. Zudem kann dessen Ansprechverhalten sowohl bei 300 K als auch bei 150 K als instantan betrachtet werden, da bei beiden Temperaturen eine Anstiegszeit von 105 ms beobachtet wird, die exakt der Dauer des Laserpulses entspricht, wie durch das Rechtecksignal der Photodiode und die grüne, gepunktete Linie zu erkennen ist.

Ein Wärmeeintrag von $2,8 \mu\text{J}$ führt zu einer Puls-zu-Puls Standardabweichung der pyroelektrischen Signale von $11 \pm 2 \text{ nJ}$ bei 300 K und $80 \pm 10 \text{ nJ}$ bei 150 K, was bei einer Bedeckungen um 0,08 ML einer Detektionsgrenze von $2,8 \cdot 10^{11} \text{ CO Molekülen/cm}^2$ oder 0,019% einer Monolage bei 300 K und $1,8 \cdot 10^{12} \text{ CO Molekülen/cm}^2$ oder 0,12% einer Monolage bei 150 K entspricht (eine Monolage ist hier über die Anzahl der Oberflächenplatinatome definiert und entspricht $1,5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$). Dabei sind die Puls-zu-Puls Standardabweichung zwar stark von der Güte der Kontaktierung zwischen Mikrokalorimeter und Probenfolie, aber nicht von der eingebrachten Wärmemenge abhängig.

Unter Berücksichtigung der apparativen Schlichtheit der verwendeten Kühleinheit und des gesamten Aufbaus stellen die erzielten Sensitivitäten des Systems Kühleinheit / Mikrokalorimeter ein bemerkenswertes Ergebnis dar und sind mit den Sensitivitäten anderer Forschungsgruppen auf dem Gebiet vergleichbar. So werden von Lew *et al.* von der Gruppe um C.T. Campbell bei einem Energieeintrag von $2,2 \mu\text{J/Puls}$ Sensitivitäten von 19 nJ bei 300 K und 35 nJ bei 100 K beschrieben, wobei Fischer-Wolfarth *et al.* von der Gruppe um J. Freund Sensitivitäten zwischen 4 nJ und 16 nJ für Wärmeeinträge im Bereich von 0,19-3,6 μJ bei 300 K veröffentlichten [19, 48].

Die durch die Adsorption pro Molekularstrahlpuls eingetragen, absoluten Wärmemengen stellen eine empfindliche Größe im Rahmen der SCAC-Experimente dar, die über die Kalibration des Mikrokalorimeters mit Hilfe Laserpulse bekannter Energie bestimmt werden (siehe Kapitel 3.3). Aufgrund des proportionalen Zusammenhangs zwischen dem detektierten, pyroelektrischen Strom der β -PVDF Folie und der eingetragenen Wärmemenge pro Zeit, sollte das Integral über die Wärmesignale die gewünschte Größe liefern. Da jedoch gerade bei hohen Bedeckungen und tiefen Temperaturen das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich zunimmt, was mit einer recht großen Streuung der Integrale verbunden ist, ist das Verwenden der deutlich präziser bestimmbaren Signalhöhen wünschenswert, um die entsprechenden absoluten Wärmemengen zu erhalten. Aus diesem Grund muss gezeigt werden, dass unabhängig von Probenbedeckung und Probentemperatur ein linearer Zusammenhang zwischen eingetragener Wärmemenge und Signalthöhe besteht.

In Abbildung 4.9 sind die Signalhöhen der Wärmesignale gegen die entsprechend eingetragenen Laserenergien für die verschiedenen Temperaturen 300 K, 250 K, 210 K und 150 K aufgetragen.

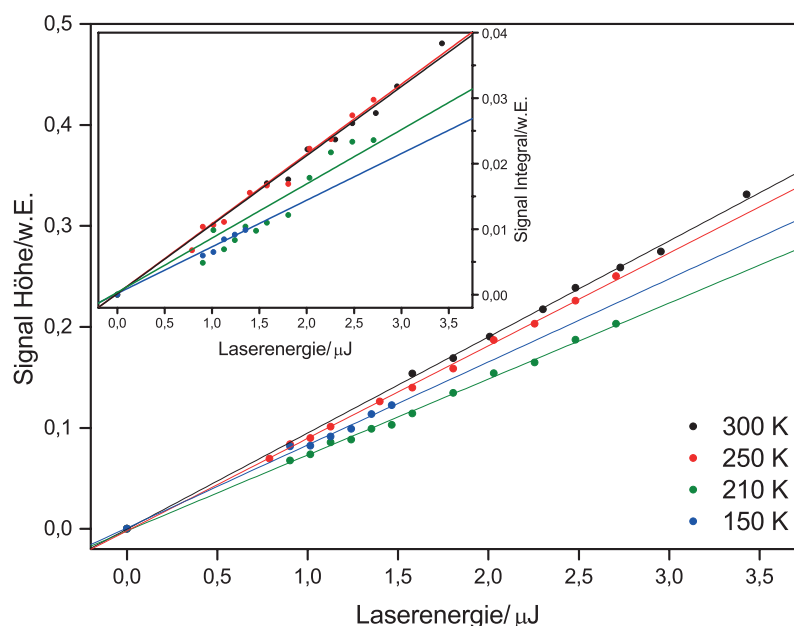


Abbildung 4.9: Die Höhen und Integrale (Einsatz) der pyroelektrischen Antwort des Mikrokalorimeters auf Wärmeeinträge von Laserpulsen unterschiedlicher Energien, aufgetragen für die Temperaturen 300 K, 250 K, 210 K und 150 K. Für beide Größen ist ein linearer Verlauf für alle Temperaturen ersichtlich.

Dabei liegen die für diese Auswertung verwendeten Laserenergien im Bereich der Adsorptionsenergien von SCAC-Experimenten. Für alle Temperaturen ist ein lineares Verhalten deutlich erkennbar, wobei eine Tendenz zu kleineren Steigungen bei tieferen Temperaturen die Erniedrigung der Sensitivität der Polymerfolie mit sinkenden Temperaturen widerspiegelt. Im Einsatz von Abbildung 4.9 sind die entsprechenden Integrale der Wärmesignale gegen die Laserenergie aufgetragen. Auch hier ist ein linearer Verlauf der Detektorantwort mit der eingetragenen Energie deutlich ersichtlich, wobei eine größere Streuung der Daten vor allem bei tieferen Temperaturen festzustellen ist. Dies ist erneut auf das verstärkte Rauschen im Untergrund und in der hinteren Flanke der Signale unter diesen Bedingungen zurückzuführen.

Abbildung 4.10 vergleicht nun die pyroelektrische Antwort des Mikrokalorimeters auf Wärmeeinträge durch Laserpulse mit den entsprechenden Antworten in Folge der Adsorption von Molekularstrahlpulsen während eines SCAC-Experiments bei verschiedenen Bedeckungen und Temperaturen. Jedes der gezeigten Signale ist dabei die Mittlung aus mindestens drei benachbarten Pulsen.

Die in schwarz dargestellten Signale entsprechen der Adsorption von im Mittel $1 \cdot 10^{13}$ CO Molekülen oder einem Wärmeeintrag von $2,3 \mu\text{J}$ bei 300 K und $7 \cdot 10^{12}$ CO

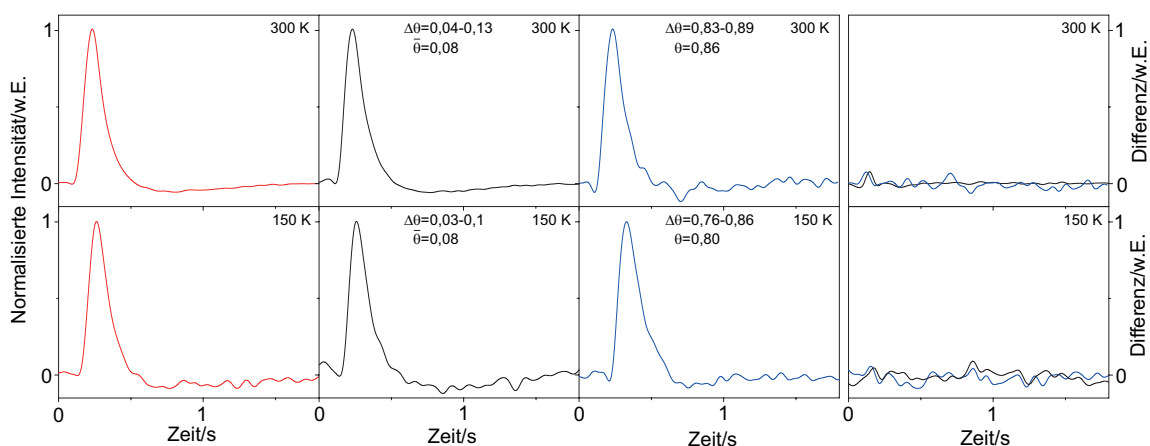


Abbildung 4.10: Drei Boxen links: Gemittelte und normalisierte, pyroelektrische Antwort des Mikrokalorimeters durch Laserpulse (**rot**) und durch die Adsorption von CO Molekülen innerhalb eines SCAC-Experiments bei tiefen (**schwarz**) und hohen (**blau**) Bedeckungen, gemessen bei 300 K (**oben**) und 150 K (**unten**). Wärmeeinträge: Laserpuls bei 300 K: $2,5 \mu\text{J}$; Laserpuls bei 150 K: $2,1 \mu\text{J}$; Adsorptionpuls bei 300 K und tiefen Bedeckungen: $2,3 \mu\text{J}$ (entsprechend $1 \cdot 10^{13}$ CO Molekülen); Adsorptionpuls bei 150 K und tiefen Bedeckungen: $1,75 \mu\text{J}$ (entsprechend $7 \cdot 10^{12}$ CO Molekülen); Adsorptionpuls bei 300 K und hohen Bedeckungen: $0,3 \mu\text{J}$ (entsprechend $2,5 \cdot 10^{12}$ CO Molekülen); Adsorptionpuls bei 150 K und hohen Bedeckungen: $0,6 \mu\text{J}$ (entsprechend $5,8 \cdot 10^{12}$ CO Molekülen). **Rechts:** Differenz zwischen der Laser-induzierten und der Adsorption-induzierten, pyroelektrischen Antwort des Mikrokalorimeters bei tiefen (**schwarz**) und hohen (**blau**) Bedeckungen bei 300 K (**oben**) und 150 K (**unten**). Es ist zu erwähnen, dass sich die angegebene Bedeckung auf die entsprechende Sättigungsbdeckung θ_{rel} bezieht, bei der eine Monolage als die maximale Anzahl an adsorbierten CO Molekülen auf der Oberfläche unter den jeweiligen Bedingungen definiert ist (siehe Kapitel 3.3).

Molekülen oder einem Wärmeeintrag von $1,75 \mu\text{J}$ bei 150 K, beides bei einer mittleren Bedeckung von $\bar{\theta}=0,08$ ML. Die Energie der Laserpulse (rot) beträgt $2,5 \mu\text{J}$ bei 300 K und $2,1 \mu\text{J}$ bei 150 K und ist damit vergleichbar mit denen der Adsorption bei niedrigen Bedeckungen. Aufgrund der Erniedrigung des Haftkoeffizienten und der Verringerung der Adsorptionsenergien mit steigender Bedeckung wird unter diesen Bedingungen deutlich weniger Wärme in den Kristall eingetragen: die in blau gezeigten Signale entsprechen der Adsorption von im Mittel $2,5 \cdot 10^{12}$ CO Molekülen oder einem Wärmeeintrag von $0,3 \mu\text{J}$ bei 300 K und einer mittleren Bedeckung von $\bar{\theta}=0,86$ und $5,8 \cdot 10^{12}$ CO Molekülen oder einem Wärmeeintrag von $0,6 \mu\text{J}$ bei 150 K und einer mittleren Bedeckung von $\bar{\theta}=0,80$ ML. Die hier gezeigten Signale entsprechen somit der Adsorption von nur 0,52 - 2 % einer Monolage.

Alle in Abbildung 4.10 dargestellten Signale haben weitgehend die gleiche Form, unabhängig von der Oberflächentemperatur und/oder Bedeckung. Dies ist durch die beiden rechten Graphen verdeutlicht, in denen für beide Temperaturen die Differenz zwischen dem Signal des Laserpuls und des Adsorptionspuls niedriger Bedeckungen (schwarz) und hoher Bedeckung (blau) gezeigt ist. Nur bei der tiefen Temperatur und hoher Bedeckung fällt eine leichte Schulter im abfallenden Ast des Signals auf. Dieser stellt entweder ein Artefakt durch das reduzierte Signal-Rausch-Verhältnis dar, oder resultiert aus einer Änderung der Oberflächenkinetik der adsorbierten CO Moleküle, in der die Zeitkonstante für das Auffinden eines geeigneten Adsorptionsplatzes im vergleichbaren Bereich der Zeitkonstante des Experiments liegt. Lew *et al.* beschreibt solch eine Änderung in der Oberflächenkinetik für alle Bedeckungen bei dem System D₂O auf Pt(111) bei 88 K, sodass die Pulsformen der Kalibration erhaltenen Lasersignale durch die Faltung mit einer exponentiellen Funktion erster Ordnung entsprechend angepasst werden [45]. Da für CO auf Pt(111) bei 150 K jedoch nur eine kleine Pulsverbreiterung bei hohen Bedeckungen zu beobachten ist, wurden für dieses System keine Anpassungen vorgenommen.

Somit ist die Verwendung der Signalhöhen als geeignetes Maß für die Bestimmung des Energieeintrags durch die Adsorption von CO auf Pt(111) bei allen Temperaturen und Bedeckungen gegeben.

5 SCAC Ergebnisse und Diskussion

Die im Rahmen dieser Arbeit durch SCAC-Experimente erzielten Ergebnisse sollen in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert werden. Dabei ist zum einen die Adsorption von untereinander verwandten Nitrilen und aromatischen Systemen auf Pt(111) bei Raumtemperatur untersucht worden, um den Einfluss der entsprechenden aromatischen und funktionellen Gruppen auf die Adsorptionswärme zu analysieren und daraus strukturelle Informationen über die Adsorptionszustände der betrachteten Nitrile zu erhalten. Ein zweiter Fokus wurde auf die Untersuchung des Modell-Systems CO/Pt(111) bei vier verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen 150 K und 350 K gelegt, um daraus ein besseres Verständnis für die auf der Oberfläche ablaufenden kinetischen und thermodynamischen Prozesse zu erlangen.

5.1 Benzonitril, Acetonitril und Benzol auf Pt(111) bei 300 K

In diesem Ergebnisteil werden die molaren Adsorptionswärmen und die entsprechenden Haftkoeffizienten von Benzol, Acetonitril und Benzonitril auf Pt(111) bei Raumtemperatur präsentiert und detailliert ausgewertet.

5.1.1 Molare Adsorptionsenthalpien

In Abbildung 5.1 sind die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen molaren differentiellen (blau) und integralen (schwarz) Adsorptionsenthalpien für die Systeme Acetonitril/Pt(111) (a), Benzonitril/Pt(111) (b) und Benzol/Pt(111) (c) bei $T=300$ K dargestellt.

Für Acetonitril (AN) fallen die differentiellen Wärmen von anfänglichen, approxiierten 103 kJ/mol zunächst sehr rapide auf $66 \pm 5,5$ kJ/mol bei einer absoluten Bedeckung von $\theta_{abs}=0,06$ ML ab, bevor sie nach einem kleinen Knick moderater bis auf 36 ± 4 kJ/mol bei einer Sättigungsbedeckung von $0,0185$ ML weiter sinken. Die integralen Adsorptionsenthalpien ergeben sich bei $\theta_{abs,sat}(AN)=0,0185$ dabei zu 49 ± 3 kJ/mol.

Benzonitril (BN) zeigt eine auffällig hohe anfängliche differentielle Adsorptionsenthalpie von 325 kJ/mol und fällt anschließend in einem s-förmigen Verlauf auf

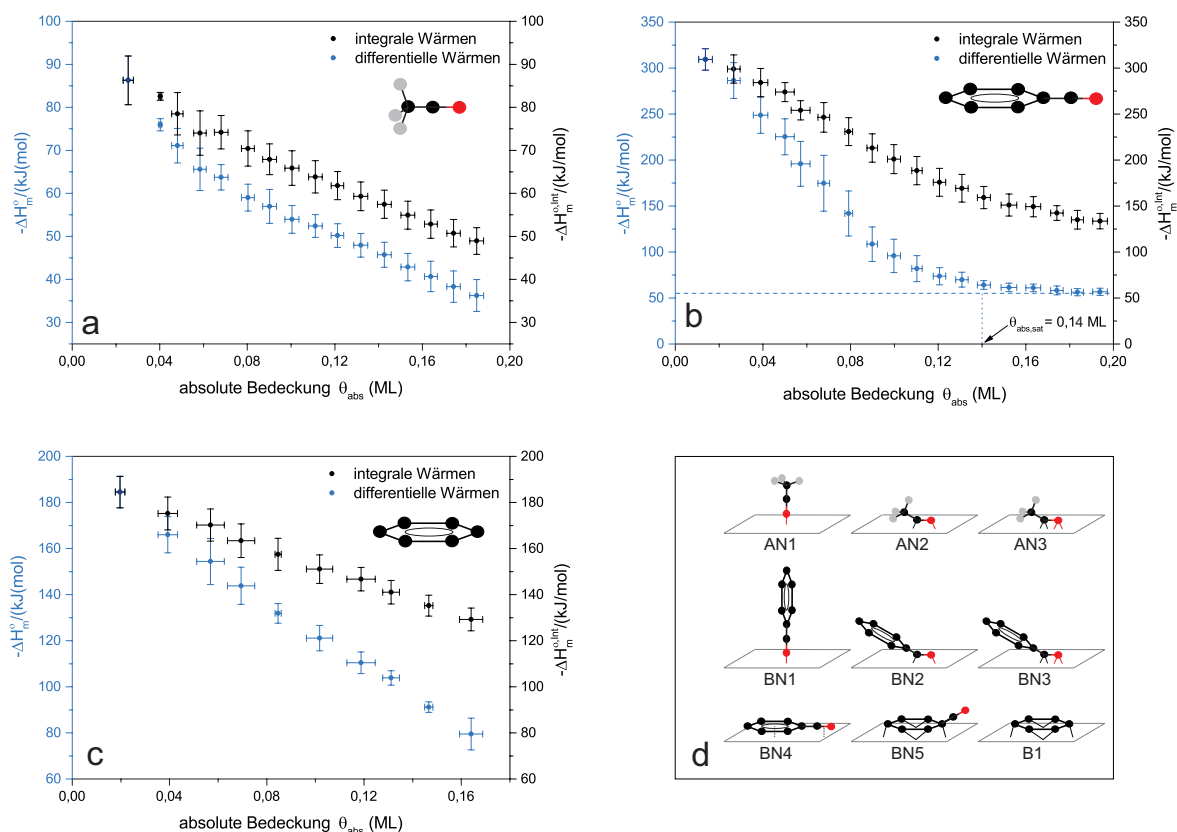


Abbildung 5.1: Darstellung der molaren differentiellen (blau) und integralen (schwarz) Adsorptionseenthalpien für Acetonitril (a), Benzonitril (b) und Benzol (c). Die blau gestrichelte Linie in b zeigt die Verdampfungsenthalpie des Benzonitrils an. Jeder Datensatz ist eine Mittlung aus zwölf Acetonitril-, sieben Benzonitril- und vier Benzolmessungen, wobei die statistischen Fehlerbalken die entsprechende Standardabweichung repräsentiert. Es soll angemerkt werden, dass ein systematischer Fehler von 7,5% angenommen wird [49]. d: Mögliche Adsorptionzzustände von Acetonitril (AN), Benzonitril (BN) und Benzol (B).

70 ± 7 kJ/mol bei $\theta_{abs,sat} = 0,14$ ML ab, wobei die entsprechenden integralen Wärmen bei 169 ± 5 kJ/mol enden.

Es sei erwähnt, dass die Bestimmung der Sättigungsbedeckung $\theta_{abs,sat}$ über den Netto-Haftkoeffizienten für komplexe Systeme wie Acetonitril und Benzonitril nicht trivial ist und mit einigen Unsicherheiten verbunden ist. So ist die Auswertung der QMS-Daten vor allem bei hohen Bedeckungen schwierig, da dort fast keine Adsorption mehr auf der Probe stattfindet und ein Haften der reaktiven Teilchen an den Kammerwänden und Bauteilen innerhalb der Apparatur die Ergebnisse verfälschen können (siehe Kapitel 5.1.2). Aus diesem Grund werden, zusätzlich zu den Haftkoeffizienten, die differentiellen Wärmen zur Bestimmung einer Monolage herangezogen. Dabei weist ein (annähernd) konstanter Verlauf der Wärmen auf die entspre-

chende Sättigungsbedeckung hin, wie es für den Fall des Benzonitrils in Abbildung 5.1 gezeigt wird.

Die anfängliche Adsorptionswärme von Benzol (B) auf Pt(111) ergibt sich zu 194 kJ/mol, wobei die differentiellen Wärmen linear mit der Bedeckung abfallen und bei einer Sättigungsbedeckung von 0,165 ML und 80 ± 6 kJ/mol enden. Die integralen Adsorptionseenthalpien liegen bei $\theta_{abs,sat}(B) = 0,165$ ML bei 129 ± 5 kJ/mol. Die mikrokalorimetrische Untersuchung der Adsorption von Benzol auf Pt(111) ist in der Literatur gut beschrieben. In einer detaillierten Arbeit erhalten Ihm *et al.* aus der Gruppe um C.T. Campbell eine anfängliche Adsorptionseenthalpie von 197 kJ/mol, was sehr gut mit den hier erhaltenen 194 kJ/mol übereinstimmt und somit die Funktionstüchtigkeit und Zuverlässigkeit der hier verwendeten SCAC-Apparatur bestätigt [16]. Die hohe Adsorptionswärme ist die Folge von starken kovalenten Wechselwirkungen des gesamten konjugierten Systems des Benzolrings mit der Platinoberfläche. Das Benzol koordiniert dabei parallel zur Oberfläche, mit dem Ringzentrum über einem Brückenplatz, wodurch vier di- σ -, und zwei π -Bindungen mit der Platinoberfläche geknüpft werden (siehe B1 in Abbildung 5.1 d) [50–52]. Diese Ergebnisse für Benzol/Pt(111) sind für die Interpretation und Diskussion der Resultate für die hier untersuchten Nitrile auf Pt(111) von großer Bedeutung.

Die in Abbildung 5.1 a und b gezeigten Ergebnisse sind nach aktuellem Kenntnisstand die ersten experimentell gemessenen, bedeckungsgradabhängigen molaren Adsorptionseenthalpien für die Systeme Acetonitril/Pt(111) und Benzonitril/Pt(111). Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, werden sie sowohl mit DFT-Rechnungen als auch mit TPD-Experimenten verglichen.

Zwei relativ aktuelle, theoretische Arbeiten von Markovits *et al.* und Han *et al.* behandeln die Adsorption von Acetonitril auf Pt(111) mit Hilfe von DFT-Rechnungen [53, 54]. Beide Gruppen beziehen sich auf eine absolute Bedeckung von $\theta_{abs} = 0,25$ ML und erhalten für einen $\eta^2(C,N)$ -Zustand, in dem das Acetonitril mit der Nitrilgruppe parallel zur Oberfläche orientiert ist und mit dem C- und dem N-Atom jeweils eine Bindung ausbildet (AN2), eine Adsorptionsenergie von 53 kJ/mol (Markovits) und 46 kJ/mol (Han). Gemäß Gleichung 3.18 entspricht das einer Adsorptionseenthalpie von 55,5 kJ/mol bzw. 48,5 kJ/mol, die mit den integralen Wärmen aus Abbildung 5.1 a verglichen werden müssen. Dort werden 49 ± 3 kJ/mol bei einer Bedeckung von $\theta_{abs} = 0,185$ ML erhalten, was gut mit den berechneten Werten übereinstimmt, wenn man davon ausgeht, dass sich die Adsorptionswärmen nach der Sättigungsbedeckung nicht mehr stark ändern.

TPD-Experimente von Sexton *et al.* zeigen zwei von der Bedeckung abhängige Desorptionssignale bei 210–240 K und bei 310–340 K, die die Autoren zwei unterschiedlichen molekularen Adsorptionszuständen des Acetonitril auf Pt(111) zu-

ordnen [55, 56]. Ersterer ist bei hohen Bedeckungen signifikant dominant, tritt aber bei sehr kleinen Bedeckungen nicht auf und wird dem bereits erwähnten $\eta^2(\text{C,N})$ -Zustand zugewiesen. Mit einer einfachen Redhead-Analyse erster Ordnung und einem präexponentiellen Faktor von $1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ erhält man eine Desorptionsenergie von 55-64 kJ/mol, oder eine Desorptionsenthalpie von 57,5-66,5 kJ/mol. Das Hochtemperatursignal wird dagegen auf die Adsorption an Fehlstellen der Oberfläche zurückgeführt, was die Autoren mit der höheren Bindungsstärke und der geringeren Intensität des entsprechenden Signals begründen. Sie postulieren für diesen Adsorptionszustand einen $\eta^4(\text{C,N})$ -Zustand (AN3), der in dem betrachteten Bedeckungsbereich (in der entsprechenden Literaturstelle nicht angegeben) eine Desorptionsenthalpie von 85-93,5 kJ/mol liefert. Unter der Annahme keiner zusätzlichen Aktivierungsbarriere können diese Werte direkt mit den integralen Adsorptionsenthalpien aus Abbildung 5.1 a verglichen werden, wobei ein detailliert Vergleich aufgrund der fehlenden Informationen über den Bedeckungsgrad in der Literaturstelle schwierig ist.

Stellt man jedoch die 57,5 kJ/mol aus den TPD Messungen für hohe Bedeckungen mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten der integralen Adsorptionswärme von 54 ± 3 - 49 ± 3 kJ/mol für den Bedeckungsbereich von 0,16-0,185 ML gegenüber, so ist eine ausreichende Übereinstimmung vorhanden, vor allem wenn die Einfachheit des angewandten Modells berücksichtigt wird. Der Unterschied in den Wärmen zwischen den TPD- und den SCAC-Experimenten könnte dabei zudem auf eine Aktivierungsbarriere bei der Adsorption bei hohen Bedeckungen hinweisen, die ca. 6 kJ/mol ergeben würden. Auch bei niedrigen Bedeckung stimmen die hier erhaltenen Adsorptionswärmen von 103 - 86 ± 6 kJ/mol zwischen 0-0,025 ML mit den TPD-Experimenten von 93,5 kJ/mol gut überein.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Grad der Adsorption an Defektstellen bei niedrigen Bedeckungen in dieser Arbeit nicht bekannt ist, aber für alle hier angeführten Messsysteme konstant sein sollte, da die Probenpräparation prinzipiell nicht verändert wurde. Die recht scharfen LEED-Muster weisen zwar auf eine weitestgehend einkristalline Oberfläche hin (vgl. Kapitel 3.2.2), eine quantitative Bestimmung war im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich. Aus diesen Gründen ist nicht eindeutig feststellbar, ob und in welchem Ausmaß ein $\eta^4(\text{C,N})$ -Zustand bei niedrigen Bedeckungen zu der hier gemessenen Wärme beiträgt. Trotzdem deutet der Knick im Verlauf der bedeckungsgradabhängigen Adsorptionswärmen bei $\theta_{abs} = 0,06$ ML auf eine Änderung des Adsorptionszustands hin.

Im Gegensatz zum Acetonitril existieren für die Adsorption von Benzonitril auf Pt(111) nach aktuellem Kenntnisstand keine theoretischen und keine detaillierten experimentellen Arbeiten. Einzig die Untersuchung der Oberflächenreaktion von

Styrol und Stickstoff zu Benzonitril auf Pt(111) mittels TPD und IRRAS (Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie) von Yin *et al.* beschäftigt sich untergeordnet mit diesem System [57]. Darin wird eine Monolage des Benzonitrils bei 87 K auf die Oberfläche adsorbiert. Die TPD-Daten zeigen bereits bei 350 K ein Desorptionssignal der Muttermasse $m/z=103$ g/mol, das von der molekularen Desorption relativ schwach gebundenen Benzonitrils stammt. Ein zweites, breites Signal der Masse $m/z=27$ g/mol ist dagegen bei sehr hohen Temperaturen zwischen 500-800 K erkennbar. Dieses resultiert aus der thermischen Zersetzung des Moleküls in u.a. HCN ($m/z=27$ g/mol) und weist auf einen sehr stark gebundenen Zustand des Benzonitrils auf der Pt(111) Oberfläche hin. Zudem zeigen verschiedenen experimentelle Arbeiten über das System Benzol/Pt(111), dass dieses bei Temperaturen zwischen 400-600 K fragmentiert und/oder molekular desorbiert und somit tendenziell schwächer an die Oberfläche gebunden ist als Benzonitril [58–60]. Für Benzol ist eine anfängliche Adsorptionswärme von etwa 200 kJ/mol beschrieben (siehe oben), sodass eine anfängliche Adsorptionsenthalpie von 325 kJ/mol für Benzonitril auf Pt(111) durchaus realistisch erscheint. Zudem stimmt der konstante Wert der differentiellen Wärmen bei hohen Bedeckungen von $56,5 \pm 4$ kJ/mol sehr gut mit der entsprechenden Verdampfungsenthalpie des Benzonitrils von 55 kJ/mol überein (blau gestrichelte Linie in Abbildung 5.1 b) [61]. Die Ausbildung von Multilagen auch bei 300 K wird dabei durch den Verlauf des Haftkoeffizienten (siehe Kapitel 5.1.2) und mit Hilfe von TPD-Messungen bestätigt [62]. Yin *et al.* beschreibt hingegen die vollständige Desorption dieser Multilagen bis 200 K [57].

Nitrile im Allgemeinen stellen hoch interessante Systeme in der Oberflächenchemie dar, da eine Vielzahl an entsprechenden Bindungsmöglichkeiten existieren. So kann es über das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit der Molekülachse orthogonal zur Oberfläche adsorbieren (AN1 und BN1), was oft in Organometall-Verbindungen beobachtet wird [63]. Eine andere Möglichkeit ist die Koordination über das C-Atom und das N-Atom der Nitrilgruppe, sodass diese parallel zur Oberfläche angeordnet ist. Bei einer Chemisorption findet dabei eine Rehybridisierung statt, was entweder zu einem $\eta^2(\text{C,N})$ -Zustand und einer sp^2 -Hybridisierung (AN2 und BN2), oder zu einem $\eta^4(\text{C,N})$ -Zustand und einer sp^3 -Hybridisierung (AN3 und BN3) des C-, und N-Atoms führt. Gerade im Benzonitril besteht zudem die Möglichkeit, dass der Phenylring mit seinem aromatischen System mit der Oberfläche wechselwirkt und parallel an diese bindet (BN5). Für einen rein physisorbierten Zustand treten dagegen nur schwache Wechselwirkungen auf und die strukturelle Integrität des Adsorbats bleibt erhalten. Im Falle des Benzonitrils können dadurch sowohl der Phenylring als auch die Nitrilgruppe an die Oberfläche koordinieren (BN4).

In der Literatur existieren eine Vielzahl an experimentellen sowie theoretischen Arbeiten über die Adsorption von Benzonitril ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) und Acetonitril (CH_3CN) auf verschiedenen einkristallinen [53–57, 64–73] und polykristallinen [74–77] Oberflächen. Dabei beschäftigen sich die Autoren vor allem mit der Orientierung und den Bindungszuständen der beiden Nitrile auf dem entsprechenden Substrat, wobei vorwiegend hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS), IRRAS und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt werden.

Für das System Acetonitril/Pt(111) ist die strukturelle Orientierung des Adsorbats gut beschrieben [55, 56]. Bei tiefen Temperaturen von ca. 100 K koordiniert das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an die Oberfläche, wohingegen für höhere Temperaturen ein $\eta^2(\text{C}, \text{N})$ -Zustand vorliegt, bei dem die Nitrilgruppe parallel zur Oberfläche liegt und sowohl das C- als auch das N-Atom eine Bindung mit dem Substrat ausbilden. Durch eine (teilweise) Rehybridisierung steht in diesem Zustand die Methylgruppe von der Oberfläche ab.

Im Falle des Benzonitrils auf Pt(111) ist die Adsorptionsstruktur jedoch noch weitestgehend unklar, da nur eine experimentelle Arbeit basierend auf TPD-, und IRRAS-Experimenten zu diesem System in der Literatur beschrieben ist, in der Benzonitril jedoch nur am Rande untersucht wird und nur sehr geringe Signalintensitäten in den IRRAS-Spektren erhalten werden [57]. Darin zeigt sich bei einer Adsorptionstemperatur von 87 K ein recht signalarmes Schwingungsspektrum mit nur einem schwachen Peak der C-N-Streckschwingung bei 2223 cm^{-1} , sodass Yin *et al.* für diese Temperatur zunächst einen Zustand postulieren, in dem sich das Molekül parallel zu Oberfläche anordnet und so mit der Nitrilgruppe als auch mit dem aromatischen System des Phenylrings mit der Oberfläche wechselwirken kann (BN4). Das Aufheizen der Probe auf 250 K führt zu einer Verstärkung des Signals der Nitrilgruppe und zur Ausbildung kleiner Signale im Bereich um 3000 cm^{-1} , die dem Phenylring zugeordnet werden können. In einem zweiten IRRAS-Experiment, in dem sie mit einer Multilage an Benzonitril bei 87 K beginnen, werden auch für 250 K keine Schwingungsanregungen des Phenylrings, sondern ein sich verstärkendes Signal der C-N-Streckschwingung beobachtet. Weiteres Aufheizen auf 350 K führt jedoch in beiden Fällen zur Ausbildung eines neuen Signals um 1600 cm^{-1} , der entweder einer Umorientierung oder einem Zerfall des Benzonitrils zugeordnet wird, wobei die Autoren letzteres favorisieren.

Eine eindeutige Bestimmung des Adsorptionzustands bei 300 K ist in der Arbeit von Yin *et al.* somit nicht zu erkennen. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen, anfänglichen AdsorptionSENTHALPIEN für Benzol (194 kJ/mol), Acetonitril (103 kJ/mol) und Benzonitril (325 kJ/mol) können jedoch einen Hinweis auf die Orientierung des auf Pt(111) adsorbierten Benzonitrils geben. So ergibt eine einfache Summation der

anfänglichen Wärmen für Benzol und Acetonitril einen Wert von 297 kJ/mol und bewegt sich somit in der Größenordnung der anfänglichen Adsorptionswärme für Benzonitril von 325 kJ/mol. Ein Adsorptionszustand, bei dem beide funktionelle Gruppen des Benzonitrils, der Phenylring und die Nitrilgruppe, gleichermaßen mit der Oberfläche interagieren können, scheint aus dieser ersten Analyse somit plausibel. Dieser Zustand würde der von Yin *et al.* postulierten Orientierung bei 87 K und BN4 in Abbildung 5.1 d entsprechen. Gleichzeitig würde dies jedoch die Erhaltung der molekularen Integrität des Benzonitrils während der Adsorption bedeuten, was schlussendlich einem physisorbierten Zustand entspricht, mit dem man wiederum die hohe Adsorptionsenthalpie nicht erklären kann.

Eine Arbeit über die Adsorption von Benzonitril auf Au(100) zeigt weiterhin, dass der Phenylring keinen großen Einfluss auf die Lage der elektronischen Niveaus des adsorbierten Benzonitrils hat, wenn es über die Nitrilgruppe und einem $\eta^2(\text{C,N})$ -Zustand gemäß BN2 an die Oberfläche bindet [69]. Da sowohl bei einer BN2- als auch bei einer BN5-Orientierung, in der der Phenylring kovalent an die Oberfläche koordiniert und parallel zu dieser angeordnet ist, die jeweils andere funktionelle Gruppe in dieser strengen Formulierung nicht mit der Oberfläche wechselwirken kann, sind die hohen Adsorptionswärmen des Benzonitril auch mit diesen Strukturen auf den ersten Blick schwer zu interpretieren.

Eine Möglichkeit stellt jedoch die Ausbildung eines $\eta^4(\text{C,N})$ -Zustandes gemäß BN3 dar, der durch die Bildung von vier kovalenten Bindungen in der Lage wäre, solch hohe Wärmen hervorzurufen. Dieser Zustand wäre jedoch vorwiegend an Fehlstellen zu finden und würde wahrscheinlich einen signifikanten Knick im bedeckungsgradabhängigen Verlauf der Adsorptionsenthalpie für Benzonitril bewirken, der in Abbildung 5.1 b nicht erkennbar ist.

Des Weiteren könnte ein Zerfall des Benzonitrils auf der Oberfläche stattfinden, wie es von Yin *et al.* ab einer Temperatur von 350 K vorausgesagt wird. Dieser Prozess würde durch eine erhöhte Anzahl an Fehlstellen begünstigt und könnte so auch schon bei 300 K ablaufen. Das Auftreten sehr hoher Adsorptionswärmen durch ablaufende Oberflächenreaktionen ist in einem Übersichtsartikel über SCAC von Brown *et al.* des öfteren beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte TPD-Messungen von Benzonitril auf Pt(111) (nicht gezeigt) weisen jedoch eher auf eine molekulare Adsorption bei 300 K hin [62].

Eine weitere, deutlich elegantere Möglichkeit bestünde jedoch darin, dass ein modifizierter Adsorptionszustand BN2* oder BN4* vorliegt, in dem die starken Wechselwirkungen mit der Oberfläche dazu führen, dass Platinatome aus ihrer ursprünglichen Position ausgelenkt werden und sich somit die Adsorptionsgeometrie ändert. Dies würde die Möglichkeit eröffnen, dass die zweite funktionelle Gruppe auch kova-

lent an die Oberfläche binden kann, wodurch die beobachteten hohen Adsorptionswärmern des Benzonitrils durch einen einfachen additiven Ansatz erklärt werden könnten:

$$\Delta H_{m,0}(\text{Benzol}) + \Delta H_{m,0}(\text{Acetonitril}) \approx \Delta H_{m,0}(\text{Benzonitril}). \quad (5.1)$$

Restrukturierungen von Oberflächen bedingt durch Adsorptionsprozesse sind in der Literatur gut beschrieben [1] und werden zudem durch erste quantenmechanische DFT-Rechnungen für das System Benzonitril/Pt(111) von A. Shayeghi aus unserer Arbeitsgruppe bestätigt.

5.1.2 Haftkoeffizient

In Abbildung 5.2 sind die Netto-Haftkoeffizienten für die Systeme Benzonitril/Pt(111) (a) und Acetonitril/Pt(111) (b) bei $T=300$ K dargestellt. Dabei ist jeder Datensatz eine Mittlung aus zwölf (Benzonitril) und sieben (Acetonitril) Messungen, wobei die Fehlerbalken den statistischen Fehler als Standardabweichung abbilden.

Der Haftkoeffizient des Benzonitrils (Abbildung 5.2 a) ist für niedrige Bedeckungen über weite Teile konstant und bildet bis zu einer Bedeckung von $\theta_{abs}=0,07$ ML eine Art Plateau, wobei der Haftkoeffizient von $s_{net}(0)=0,96\pm 0,03$ auf nur $s_{net}(0,07 \text{ ML})=0,91$ absinkt. Danach fällt er bis zu einer Bedeckung von $\theta_{abs}=0,13$ ML auf $s_{net} = 0,66$ ab, bevor er im Anschluss nur noch leicht auf $s_{net} = 0,53$ bei einer Bedeckung von 0,2 ML sinkt.

Für Acetonitril (Abbildung 5.2 b) verläuft der Haftkoeffizient deutlich unterschiedlich zu dem des Benzonitrils und fällt linear von anfänglich $s_{net}(0)=1,03\pm 0,03$ auf $s_{net}=0,16$ bei einer Bedeckung von $\theta_{abs}=0,14$ ML ab, bevor er annähernd konstant bleibt und bis zu einer Bedeckung von 0,21 ML nur noch bis auf 0,065 absinkt.

Beide Verläufe zeichnen sich durch einen sehr hohen anfänglichen Haftkoeffizienten aus, was zum einen auf starke, attraktive Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat hindeutet. Auf der anderen Seite spielt die Beweglichkeit der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche eine wesentliche Rolle, was sich nicht nur auf $s_{net}(0)$, sondern auch auf den gesamten Verlauf des Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Bedeckung auswirkt.

So entwickelte Kisliuk bereits 1957 ein recht einfaches, kinetisches Modell zur Beschreibung des bedeckungsgradabhängigen Haftkoeffizienten bei einer nicht-dissoziativen Adsorption, bei dem sich die adsorbierten Teilchen zunächst in einem

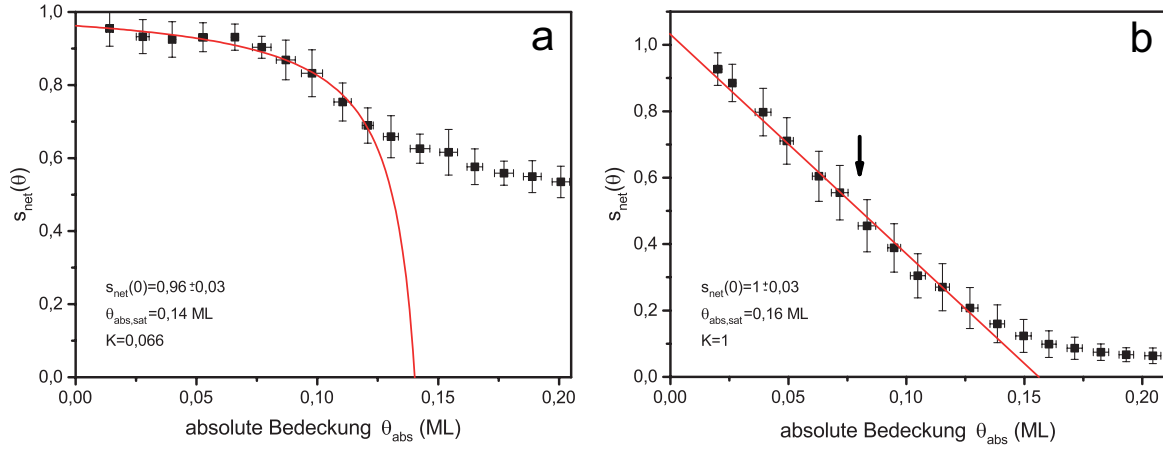


Abbildung 5.2: **a:** Netto-Haftkoeffizient von Benzonitril auf Pt(111) bei 300 K, aufgetragen gegen die absolute Bedeckung. Die rote Linie repräsentiert die beste Anpassungsfunktion der Datenpunkte bis $\theta_{abs} = 0,125$ ML gemäß des Modells nach Kisliuk (siehe Text). Dabei erhält man $s_{net}(0) = 0,96 \pm 0,03$, eine Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat} = 0,14$ ML und einen Kisliuk-Parameter von $K = 0,066$. **b** Netto-Haftkoeffizient von Acetonitril auf Pt(111) bei 300 K, aufgetragen gegen die absolute Bedeckung. Die rote Linie repräsentiert die beste Anpassungsfunktion der Datenpunkte bis $\theta_{abs} = 0,14$ ML gemäß des Modells nach Kisliuk. Dabei erhält man eine Gerade mit $s_{net}(0) = 1,03 \pm 0,03$, eine Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat} = 0,16$ ML und einen Kisliuk-Parameter von $K = 1$. Der schwarze Pfeil weist auf einen kleinen Knick im Verlauf des Haftkoeffizienten hin. Die Datensätze sind Mittelungen aus zwölf (Acetonitril) und sieben (Benzonitril) Messungen, wobei die statistischen Fehlerbalken die entsprechende Standardabweichung repräsentiert.

physisorbierten Vorstufenzustand befinden. In diesem Zustand können die Teilchen durch Sprünge („Hüpfen“) auf benachbarte Plätze die Oberfläche nach geeigneten Adsorptionsplätzen abtasten, bevor sie entweder chemisorbieren oder wieder desorbieren [40]. Der Verlauf des Haftkoeffizienten $s_{net}(\theta_{abs})$ wird nach diesem Modell gemäß Gleichung 5.2 entscheidend von dem sog. Kisliuk-Parameter $K = \frac{k_{des}}{k_{des} + k_{hopp}}$ beeinflusst

$$s_{net}(\theta_{abs}) = \frac{s_{net}(0)}{1 + K \cdot \left(\frac{\theta_{abs}}{\theta_{abs,sat} - \theta_{abs}} \right)}, \quad (5.2)$$

wobei k_{des} die Geschwindigkeitskonstante der Desorption und k_{hopp} die des Hüpfens darstellt. Ein kleiner Wert von K repräsentiert hierbei einen sehr beweglichen Vorstufenzustand mit $k_{hopp} \gg k_{des}$, was sich im Verlauf von s_{net} durch einen zunächst über weite Teile von θ_{abs} konstanten Haftkoeffizienten mit anschließendem abrupten Abfall auf Null ausdrückt. Für den anderen Grenzfall von $k_{hopp} \ll k_{des}$ erhält man dagegen einen rigiden Vorstufenzustand mit $K = 1$, in dem die physisorbierten

Teilchen entweder chemisorbieren oder direkt wieder desorbieren und die Adsorptionswahrscheinlichkeit somit gemäß Langmuir linear mit der Bedeckung abnimmt.

Für den Fall Benzonitril/Pt(111) ist in Abbildung 5.2 a deutlich zu erkennen, dass der Netto-Haftkoeffizient bei hohen Bedeckungen nicht auf Null abfällt, sondern ab $s_{net}(0,2 \text{ ML})=0,53$ annähernd konstant wird. Dieses Verhalten kann mit der Ausbildung von Multilagen des Benzonitrils auf der Platinoberfläche erklärt werden, wodurch auch bei hohen Bedeckungen eine Adsorptionswahrscheinlichkeit ungleich Null zu erwarten ist. Diese Deutung wird durch TPD-Messungen und einen Vergleich der differentiellen Adsorptionswärmen bei hohen Bedeckungen mit der entsprechenden Verdampfungsenthalpie bestätigt (vgl. Kapitel 5.1.1).

Für Bedeckungen, bei denen noch keine Multilagen gebildet werden, kann das Kisliuk-Modell die Adsorption des Benzonitrils auf Pt(111) bei 300 K hingegen ausreichend gut beschreiben, was durch die rote Linie in Abbildung 5.2 a dargestellt ist. Sie gibt den Verlauf von $s_{net}(\theta_{abs})$ bis zu einer Bedeckung von 0,12 ML sehr gut wieder, bevor das Einsetzen der Multilagen zu einem veränderten Verlauf führt. Mit Hilfe von Gleichung 5.2 können somit eine Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat}=0,14 \text{ ML}$, ein Kisliuk-Parameter von $K=0,066$ und ein anfänglicher Haftkoeffizient von $s_{net}(0)=0,96\pm 0,03$ bestimmt werden.

Eine Sättigungsbedeckung 0,14 ML entspricht dabei der Belegung von im Mittel 7,1 Platinatomen durch ein Benzonitrilmolekül. Unter der in Kapitel 5.1.1 prognostizierten Annahme eines sich mit dem aromatischen System parallel zur Oberfläche anordneten Moleküls scheint dieses Ergebnis durchaus plausibel. Vor allem wenn man es mit dem System Benzol/Pt(111) vergleicht, bei dem Ihm *et al.* eine Belegung von im Mittel 6,5 Platinatomen durch das Benzol bei einer Monolage finden [16].

Mit Hilfe des Kisliuk-Parameters lässt sich das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitskonstante des Hüpfens k_{hopp} und der Desorption aus dem Vorstufenzustand k_{des} bestimmen. Durch Umformung erhält man

$$\frac{k_{hopp}}{k_{des}} = \frac{1}{K} - 1 = 14,2. \quad (5.3)$$

Daraus ergibt sich, dass für das System Benzonitril/Pt(111) bei 300 K das Hüpfen mehr als 14 mal schneller ist als die Desorption. Dies spiegelt somit einen sehr beweglichen Vorstufenzustand wider, in dem die adsorbierten Moleküle im Mittel 14 mal auf der Oberfläche hüpfen und diese nach einem geeigneten Adsorptionsplatz abrastern, bevor sie aus dem Vorstufenzustand erneut desorbieren. Gemeinsam mit den starken attraktiven Wechselwirkung zwischen Benzonitril und der Oberfläche, die sich in den sehr hohen Adsorptionsenthalpien ausdrückt, ist diese hohe

Beweglichkeit der Grund für den großen Wert des anfänglichen Haftkoeffizienten von $s_{net}(0)=0,96\pm0,03$.

Im Vergleich zu Benzonitril ist auffällig, dass der bedeckungsgradabhängige Netto-Haftkoeffizient im Falle des Aceotinitrils (Abbildung 5.2 b) näherungsweise auf Null abfällt und somit keine Multilagen ausgebildet werden, was mit Literaturdaten übereinstimmt [55]. Die durch den Haftkoeffizient ermittelte Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat}=0,16$ ML stimmt weitestgehend mit dem Wert aus den differentiellen Wärmen aus Abbildung 5.1 c von $\theta_{abs,sat}=0,185$ ML überein.

Es ist zudem erkennbar, dass im Verlauf des Haftkoeffizienten von Acetonitril bei einer Bedeckung von ca. 0,08 ML ein kleiner Knick ersichtlich ist (durch einen Pfeil in Abbildung 5.2 b verdeutlicht). Dieses Ergebnis deckt sich weitestgehend mit den Resultaten der entsprechenden molaren Adsorptionsenthalpien, bei denen bei einer Bedeckung von 0,06 ML eine ähnliche Veränderung auftritt. Dies könnte, wie bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnt, auf eine Änderung des Adsorptionszustandes hindeuten, wobei im Bereich niedriger Bedeckungen eine Adsorption an Fehlstellen nicht ausgeschlossen werden kann. Trotzdem sei darauf hingewiesen, dass die Probenvorbereitung für alle Messungen und Systeme nach dem gleichen Vorgehen durchgeführt wurden, sodass ein Vergleich der gezeigten Daten durchaus gerechtfertigt ist.

Der generelle Trend eines linearen Abfalls des Haftkoeffizienten des Acetonitrils deutet auf Basis des Kisliuk-Modells auf einen effektiv sehr unbeweglichen Vorstufenzustand hin mit $k_{des} \gg k_{hopp}$ hin. Dadurch haben die Teilchen keine Möglichkeit über die Oberfläche zu hüpfen, wodurch sie entweder auf ihrem ursprünglichen Platz adsorbieren, oder von diesem desorbieren. Ob dies letztendlich auf ein sehr großes k_{des} oder eher ein sehr kleines k_{hopp} zurückzuführen ist, kann im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Jedoch ist ein anfänglicher Haftkoeffizient von Eins im Modell von Kisliuk für einen solch unbeweglichen Vorstufenzustand ungewöhnlich und könnte ein Hinweis auf die Adsorption an Fehlstellen sein, wodurch eine deutliche Verringerung in k_{hopp} resultieren kann. Es ist trotz allem bisher noch nicht verstanden, warum sich der bedeckungsgradabhängige Adsorptionsprozess von Acetonitril so stark von denen des Benzols und des Benzonitrils unterscheidet. Deshalb sind weitere, detaillierte Untersuchungen dieser miteinander verwandten Systeme notwendig, um ein noch besseres Verständnis der ablaufenden Oberflächenprozesse zu erhalten.

5.2 CO auf Pt(111) zwischen 150 K und 350 K

In diesem Abschnitt werden sowohl die molaren Adsorptionswärmen als auch die entsprechenden Haftkoeffizienten des Modellsystems CO/Pt(111) bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 150 K und 350 K gezeigt und diskutiert [78].

5.2.1 Molare Adsorptionseenthalpien

Abbildung 5.3 zeigt die differentiellen (a) und integralen (b) molaren Standard-Adsorptionseenthalpien von CO auf Pt(111) in Abhängigkeit der absoluten Bedeckung θ_{abs} bei 150 K (blau), 250 K (hellblau), 300 K (orange) und 350 K (rot).

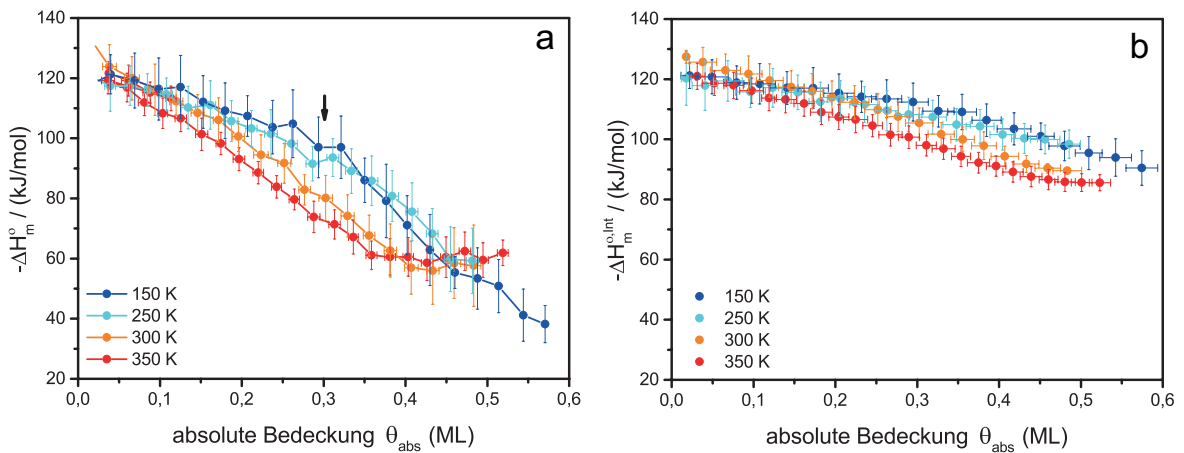


Abbildung 5.3: Differentiellen (a) und integralen (b) molaren Standard-Adsorptionseenthalpien von CO auf Pt(111) in Abhängigkeit der absoluten Bedeckung θ_{abs} bei 150 K (blau), 250 K (hellblau), 300 K (orange) und 350 K (rot). Jeder Datensatz ist eine Mittlung aus sieben (blau), sechs (hellblau), sieben (orange) und vier (rot) SCAC-Messungen, wobei die statistischen Fehler als Fehlerbalken dargestellt sind. Für die differentiellen Wärmen wird ein systematischer Fehler von 7,5% angenommen [49]. Die integralen Wärmen wurden gemäß Gleichung 3.19 aus den differentiellen Wärmen berechnet.

Für kleine Bedeckungen zeigt $-\Delta H_m^0$ im Rahmen des statistischen Fehlers keine Temperaturabhängigkeit und fällt für alle Temperaturen von anfänglichen 124 ± 5 kJ/mol zu $114 \pm 4,5$ kJ/mol bei $\theta_{abs} = 0,08$ ML. Ab einer Bedeckung von ca. 0,1 ML wird jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen den Verläufen der Wärmen bei 350 K bzw. 300 K und 250 K bzw. 150 K ersichtlich. So fallen die Werte bei 350 K und 300 K annähernd linear ab, wohingegen sich bei den tieferen Temperaturen eine Art Plateau bei 0,3 ML auszubilden scheint, das zwei Teilverläufe mit unterschiedlicher Steigung miteinander verbindet (in Abbildung 5.3 a durch den Pfeil angedeutet).

Für 350 K endet $-\Delta H_m^\circ$ bei 0,36 ML und $61,5 \pm 5$ kJ/mol und bleibt danach konstant, was auf ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zwischen den auf der Oberfläche adsorbierten CO Molekülen und der Gasphase hindeuten [5, 79]. Bei 300 K nehmen die Adsorptionswärmen zu Beginn etwas weniger ab, bevor sie bei einem ähnlichen Wert von 56 ± 10 kJ/mol, jedoch bei einer höheren Sättigungsbedeckung von 0,43 ML, enden und konstant bleiben. Dies weist auf eine höhere CO Aufnahme der Platinoberfläche mit sinkenden Temperaturen hin, was in Kapitel 5.2.2 näher diskutiert wird.

Im Gegensatz dazu fallen bei 250 K und 150 K die differentiellen Adsorptionseenthalpien bei niedrigen Bedeckungen signifikant flacher ab und münden, wie oben bereits beschrieben, bei ca. 0,3 ML in ein kleines Plateau um 95-100 kJ/mol, bevor die Wärmen anschließend mit einer ähnlichen Steigung wie bei 300 K und 350 K abfallen. Bei 250 K endet $-\Delta H_m^\circ$ dabei bei 60 ± 10 kJ/mol und einer Sättigungsbedeckung von 0,46 ML, wohingegen die Wärmen bei 150 K ohne erkennbare Sättigung kontinuierlich auf $38 \pm 6,5$ kJ/mol bei 0,57 ML sinken. Dies weist auf eine signifikante Einschränkung des Desorptionsprozesses durch die Erniedrigung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante bei dieser Temperatur hin, sodass sich kein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einstellen kann. Diese Deutung wird durch die im nächsten Kapitel behandelten Verläufe der bedeckungsgradabhängigen Haftkoeffizienten bestätigt werden.

Die integralen Adsorptionseenthalpien weisen, ähnlich wie die differentiellen Wärmen, einen annähernd temperaturunabhängigen Verlauf für kleine Bedeckungen bis zu 0,1 ML auf, unterscheiden sich jedoch zunehmend mit höheren Bedeckungen, bevor sie im Bereich um $\theta_{abs} = 0,55$ ML wieder ineinander überzugehen scheinen. Dabei liegen die Verläufe bei 150 K und 250 K annähernd übereinander, wohingegen ein signifikanter Sprung in den integralen Adsorptionseenthalpien von 250 K zu 300 K bzw. 350 K zu beobachten ist.

Die hier vorgestellten anfänglichen differentiellen Adsorptionseenthalpien von 124 ± 5 kJ/mol für CO/Pt(111) stimmen weitestgehend mit bereits in der Literatur publizierten Werten überein. So findet Schießler *et al.* und Fischer-Wolfarth *et al.* anfängliche Wärmen von 131 kJ/mol bzw. 127 kJ/mol, wobei beide ebenfalls SCAC-Experimente durchführten [18, 48]. Ertl *et al.* verwendeten Temperatur-programmierte Desorption sowie Austrittsarbeit Messungen und erhalten 132 kJ/mol [80], wobei Seebauer *et al.* über Laser-induzierte thermische Desorption 128 kJ/mol finden [81]. Zudem erhalten Abild-Pedersen *et al.* in einer auf DFT-Rechnungen basierenden theoretischen Arbeit eine molare Adsorptionswärme von 117 kJ/mol bei einer Bedeckung von $\theta_{abs} = 0,25$ ML, was gut mit der in dieser

Arbeit gemessenen integralen Adsorptionsenthalpie von $-\Delta H_{m,Int}^{\circ} = 114 \pm 5$ kJ/mol bei 0,25 ML und 150 K übereinstimmt [82].

Auch die Temperaturunabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie zwischen $\theta_{abs}=0$ -0,1 ML und für $\theta_{abs} > 0,55$ ML stimmt mit theoretischen Ergebnissen aus der Literatur überein. So besitzt CO auf Pt(111) aufgrund der entsprechenden vibronischen Moden nur eine molare Wärmekapazität von 2,7 R [49, 83]. Zusammen mit einer Wärmekapazität des gasförmigen CO von 7/2 R führt dies zu einem Unterschied in den molaren Adsorptionsenthalpien zwischen 150 K und 300 K von nur 1,1 kJ/mol. Auch die Besetzung verschiedener Adsorptionsplätze in Abhängigkeit der Temperatur und Bedeckung ruft nur einen Unterschied in den Adsorptionswärmen zwischen 100 K und 300 K von 0,3 kJ/mol hervor [82, 84].

Aus diesen Gründen können die großen Unterschieden in den integralen Adsorptionsenthalpien zwischen 150 K und 350 K im Bereich von $\theta_{abs}=0,1$ -0,5 ML nicht mit Änderungen in der Wärmekapazität aufgrund vibronischer An- oder Abregungen erklärt, sondern müssen durch strukturelle Änderungen innerhalb der adsorbierten Phase hervorgerufen werden.

Eine Vielzahl an experimentellen und theoretischen Arbeiten beschäftigen sich mit den Überstrukturen von auf Pt(111) adsorbiertem CO in Abhängigkeit der Bedeckung und der Temperatur. In einer Pionierarbeit beschreiben Ertl *et al.* mit Hilfe von Tieftemperatur-LEED Messungen einen Phasenübergang von einer ungeordneten zu einer geordneten hexagonalen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ -Struktur bei einer Bedeckung von 0,33 ML und einer Temperatur von 170 K. Einen weiteren Übergang in eine kubische $c(4 \times 2)2CO$ -Struktur mit einer Phasenübergangstemperatur von 270 K ist bei 0,5 ML beschrieben. Ähnliche Ergebnisse erhalten Ogletree *et al.* [85] und werden von Persson *et al.* [86] sowie von Fichthorn *et al.* [87] theoretisch vorhergesagt.

Daran anknüpfend werden die in dieser Arbeit erhaltenen Änderungen in den integralen Adsorptionsenthalpien zwischen 300 K und 350 K im Bereich von $\theta_{abs}=0,1$ -0,365 ML (siehe Abbildung 5.3) auf Änderungen in der Wärmekapazität der adsorbierten CO-Phase durch eine Ausbildung bzw. Auflösung einer geordneten hexagonalen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ -Struktur zurückgeführt. Entsprechend wird der Unterschied in den Adsorptionswärmen zwischen 250 K und 300 K in dem Bereich $\theta_{abs}=0,365$ -0,5 ML der Ausbildung bzw. Auflösung einer geordneten kubischen $c(4 \times 2)2CO$ -Struktur zugeordnet (vgl. Abbildung 5.4). Der auffällig breite Bedeckungsgradbereich, in dem die strukturellen Übergänge stattzufinden scheinen, deckt sich jedoch nicht mit der Literatur, in der scharfe Phasenübergänge zwischen der festen und fluiden Phase beschrieben werden [80, 86]. Eine Ursache für diese Diskrepanz kann in der Inhomogenität des verwendeten, gepulsten Molekularstrahls liegen, die in Kapitel 4.1.1 genauer diskutiert wurde. Diese kann zu einer Adsorptionssituation führen,

in der bei einer bestimmten mittleren Bedeckung im Zentrum der Probe bereits ein Phasenübergang von fluid nach fest stattgefunden hat, wohingegen am Rand der Probe noch die flüssige Phase existiert. Dadurch würde der im Experiment beobachtete Phasenübergang „verwischen“ und sich über einen gewissen Bedeckungsgradbereich erstrecken, wie es die Daten aus Abbildung 4.1.1 zeigen. Trotzdem stimmen die hier erhaltenen Übergangsbedeckung von ca. 0,365 ML gut mit der Literatur überein, in der Übergänge zwischen hexagonaler und kubischer Phase bei 0,33 ML bzw. 0,375 ML beschreiben [80, 86, 88].

Auf der anderen Seite findet Ertl in seiner Arbeit eine tiefere Übergangstemperatur für die hexagonale Struktur bei 0,33 ML von 170 K gegenüber 270 K für den kubischen Übergang bei 0,5 ML, was im Gegensatz zu den hier präsentierten Daten steht. Da jedoch Wärmekapazitäten von adsorbierten Phasen nicht leicht zu bestimmen und weitestgehend unerforscht sind, können die Auswirkungen struktureller Änderungen auf die entsprechenden Adsorptionseenthalpien schwer vorgesagt werden.

Aus den integralen Wärmen und den entsprechenden Temperaturdifferenzen aus Abbildung 5.3 können schließlich absolute Werte für die Änderung der molaren Wärmekapazität der adsorbierten CO Phase zwischen zwei Temperaturen $\Delta c_{p,m}(T_1 \rightarrow T_2)$ bei einer bestimmten Bedeckung berechnet werden:

$$\Delta c_{p,m}(T_1 \rightarrow T_2) = \frac{\Delta(\Delta H_m^{\circ,Int})}{\Delta T} = \frac{\Delta H_m^{\circ,Int}(T_2) - \Delta H_m^{\circ,Int}(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.4 sind die so erhaltenen, bedeckungsgradabhängigen, molaren Wärmekapazitäten zwischen 250 K und 350 K dargestellt. Das Maximum liegt mit $\Delta c_{p,m}(250 \text{ K} \rightarrow 250 \text{ K})$ von $140 \pm 85 \text{ J}/(\text{mol K})$ oder $17 \pm 10 \text{ R}$ bei $\theta_{abs} = 0,45 \text{ ML}$ und ist somit in hinreichend guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert des kubischen Phasenübergangs bei 0,5 ML [80, 85, 86, 88].

Da die molare Wärmekapazität eines an Pt(111) gebundenen CO-Moleküls typischerweise im Bereich von ca. 2,7 R liegt, weisen die hier gezeigten großen Unterschiede in den Wärmekapazitäten, wie bereits oben erwähnt, auf strukturelle Änderungen innerhalb der CO Phase hin. Trotzdem erscheinen die Werte für $\Delta c_{p,m}$ recht hoch, vor allem vor dem Hintergrund, dass eine theoretische Arbeit basierend auf Monte Carlo Simulationen für einen Phasenübergang von CO auf Pt(111) nur eine Erhöhung der Wärmekapazität von 5 J/(mol K) berechnet [87].

In der Literatur beschreiben jedoch zwei SCAC-Arbeiten ähnlich starke Temperaturabhängigkeiten der bedeckungsgradabhängigen, differentiellen Adsorptionswärmen. Für das gleiche System CO/Pt(111) bei 130 K und 300 K finden Fischer-

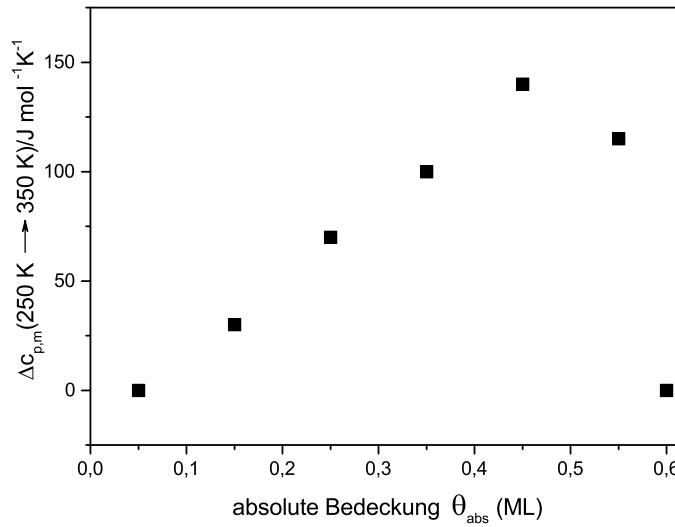


Abbildung 5.4: Die aus Abbildung 5.3 und Gleichung 5.4 berechneten, bedeckungsgrad-abhängigen, molaren Wärmekapazitäten der adsorbierten CO-Phase auf Pt(111) zwischen 250 K und 350 K. Statistische Fehlerbalken sind nicht angegeben, sie bewegen sich aber im Rahmen von 80-100 J/(mol K).

Wolfarth *et al.* nahezu identische Wärmen im Bereich zwischen 0-0,28 ML, die jedoch bei höheren Bedeckungen auseinanderlaufen und bei einer Bedeckung von 0,38 ML zu einem Unterschied in den differentiellen Adsorptionswärmen von bis zu 10 kJ/mol führen [48]. Da die dort verwendete gepulste Molekularstrahlquelle ein fast homogenes Strahlprofil liefert, werden die entsprechenden strukturellen Änderungen bei Fischer-Wolfarth *et al.* in einem engeren Bedeckungsgradbereich gemessen als in dieser Arbeit.

Für das System D₂O/Pt(111) beschreibt Lew *et al.* von der Gruppe um C.T. Campbell eine Erhöhung der integralen Adsorptionswärme von 4 kJ/mol bei gleichzeitiger Erniedrigung der Temperatur von 120 K auf 88 K [45]. Daraus wird eine Wärmekapazität von $\Delta c_{p,m}$ (88 K \rightarrow 120 K) = 130 ± 47 J/(mol K) erhalten, was im Vergleich zu 18 J/(mol K) für reines D₂O bei einer vergleichbaren Temperatur von 105 K in gleicher Weise zu hoch erscheint, wie die hier präsentierten Daten. Die Autoren ordnen sie der $(\sqrt{37} \times \sqrt{37})R25,3^\circ$ -Struktur des D₂O bei der untersuchten Temperatur zu, auch wenn solch hohe Wärmekapazitäten von adsorbierten Phasen noch nicht richtig verstanden sind.

5.2.2 Haftkoeffizient

Ein allgemeiner Trend zu höheren CO-Sättigungsbedeckungen bei tieferen Temperaturen ist in Kapitel 5.2.1 bereits erwähnt. Da der Haftkoeffizient jedoch eine sehr empfindliche Größe darstellt und stark von der Probenvorbereitung sowie einigen experimentellen Parametern wie der Anzahl an Molekülen pro Puls und der Geometrie des Messaufbaus abhängt, wurde eine unabhängige Messreihe der Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt [79].

Im Allgemeinen sinkt die Adsorptionswahrscheinlichkeit, und damit auch der Haftkoeffizient mit steigender Bedeckung, da dadurch die Anzahl an möglichen Adsorptionsplätzen auf zwei Arten verringert wird. Zum einen besetzen bereits adsorbierte Teilchen direkt eine Vielzahl freier Bindungsplätze, zum anderen führen sterische Hinderungen und repulsive Wechselwirkungen zu einer indirekten Blockierung potentieller Adsorptionsplätze. Der genaue Verlauf des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung hängt jedoch von dem betrachteten Adsorbat und Substrat ab und kann sich von System zu System mitunter deutlich unterscheiden.

Abbildung 5.5 zeigt den Netto-Haftkoeffizienten von CO auf Pt(111) in Abhängigkeit der absoluten Bedeckung θ_{abs} für die vier Temperaturen 150 K (blau), 250 K (hellblau), 300 K (orange) und 350 K (rot).

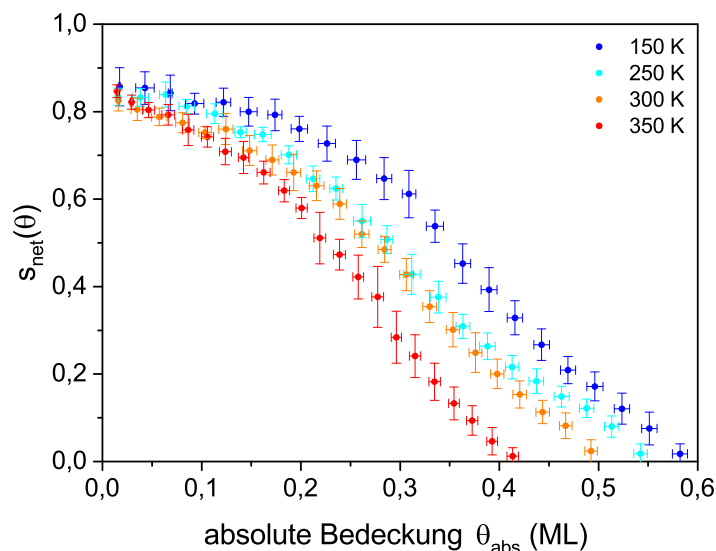


Abbildung 5.5: Auftragung des Netto-Haftkoeffizienten von CO auf Pt(111) in Abhängigkeit der absoluten Bedeckung für 150 K (blau), 250 K (hellblau), 300 K (orange) und 350 K (rot). Jeder Datensatz ist eine Mittlung aus vier Messungen, wobei stets $(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$ Moleküle pro Puls verwendet worden sind. Der Abstand zwischen dem Gasdosierer und der Probe betrug 8,5 mm.

Der anfängliche Haftkoeffizient ist dabei in dem betrachteten Temperaturfenster im Rahmen des statistischen Fehlers konstant und ergibt sich zu $s_{net}(0)=0,84\pm0,03$. Die in der Literatur beschriebenen Werte stimmen mit dem hier gefundenen Wert weitgehend überein, reichen jedoch von $s_{net}(0)=0,6$ bis $0,85$, was den oben beschriebenen komplexen und empfindlichen Charakter dieser Größe widerspiegelt [5, 48, 79, 81, 89–91]. Auch die Temperaturunabhängigkeit des anfänglichen Haftkoeffizienten ist in der Literatur beschrieben. Durch die Anwendung laserinduzierter Desorption erhalten Seebauer *et al.* beispielsweise ein konstantes $s_{net}(0)=0,8$ im Bereich von 175 K bis 425 K [81]. Auch Fischer-Wolfarth *et al.* finden für die beiden untersuchten Temperaturen von 130 K und 300 K einen temperaturunabhängigen anfänglichen Haftkoeffizienten von $s_{net}(0)=0,71$, in dem sie ebenfalls Tieftemperatur-SCAC-Experimente durchführen.

Im Gegensatz zum anfänglichen Wert ist der Verlauf des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung signifikant temperaturabhängig, wie man in Abbildung 5.5 deutlich erkennen kann. Bei erhöhten Temperaturen ($T=350$ K) fällt dieser bis zu einer Bedeckung von 0,2 ML schnell auf $s_{net}=0,58$ ab, bevor er schließlich bei einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat}=0,42$ ML endet. Bei 300 K und 250 K zeigt sich ein flacherer Abfall der Haftkoeffizienten mit der Bedeckung, die in eine Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat}=0,5$ ML (300 K) und $\theta_{abs,sat}=0,54$ ML (250 K) führen. Bei 150 K bildet s_{net} dagegen bei kleinen Bedeckungen eine Art Plateau und bleibt mit einem Wert von 0,79 bei $\theta_{abs}=0,17$ weitestgehend konstant bevor er bei einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat}=0,59$ ML auf Null abfällt.

Es ist bekannt, dass CO bei kleinen Bedeckungen ausschließlich direkt auf den Platinoberflächenatomen (on-top) bindet und dadurch bis $\theta_{abs}=0,33$ ML eine hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur formt, die bei Temperaturen unter 170 K eine feste Phase bildet. Bei höheren Bedeckungen werden zusätzlich zu den on-top Spezies auch Brückenplätze besetzt, was zu der Ausbildung einer kubischen $c(4 \times 2)2CO$ -Struktur mit einer Bedeckung von 0,5 ML führt, die bereits unter 270 K eine feste Phase bildet [80, 84–86, 88, 89]. Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, dass bei Raumtemperatur gerade diese Sättigungsbedeckung von 0,5 ML erreicht wird, auch wenn die zugrunde liegende Phase deutlich mobiler und nicht vollständig geordnet ist [80, 85]. Bei tieferen Temperaturen können dagegen komprimierte Phasen gebildet werden, die eine Bedeckung von 0,5 ML übersteigen und bis zu einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{abs,sat}=0,68$ reichen können [80].

Dies ist konsistent mit den in dieser Arbeit erhaltenen Sättigungsbedeckungen aus Abbildung 5.5, die sich von 0,5 ML bei 300 K über 0,54 ML bei 250 K zu 0,59 ML bei 150 K erhöhen. Eine verringerte CO Aufnahme bei 350 K mit einer Sättigungsbedeckung von 0,42 ML deutet auf eine signifikant verringerte thermodynamische

Stabilität der CO Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche bei 350 K gegenüber 300 K hin, was sich zudem in dem Verlauf des Haftkoeffizienten mit der Bedeckung ausdrückt.

So kann das in Kapitel 5.1.2 bereits beschriebene Kisliuk-Modell qualitativ auf die in Abbildung 5.5 dargestellten Verläufe der Haftkoeffizienten angewendet werden. Bei tiefen Temperaturen scheint ein recht beweglicher Vorstufenzustand vorzuliegen, dessen effektive Mobilität mit steigenden Temperaturen durch eine stark vergrößerte Desorptionswahrscheinlichkeit sinkt. Dass das Hüpfen der Teilchen auf der Oberfläche bei den betrachteten Temperaturen grundsätzlich nicht kinetisch gehemmt ist, zeigt eine Arbeit von Nekrlyova *et al.*, die für das System CO/Pt(111) mit Hilfe von Reflexions-Absorptions-Infrarot-Spektroskopie (IRRAS) eine ausreichend große Hüpfgeschwindigkeit von Brücken- zu on-top-Plätzen bei Temperaturen bereits unter 50 K finden [92].

Eine quantitative Analyse der Verläufe der Haftkoeffizienten durch das Anpassen einer Kisliuk-Funktion war mit den Daten aus Abbildung 5.5 jedoch nicht möglich. Dies verdeutlicht erneut die Komplexität des Haftkoeffizienten und dessen Abhängigkeit von einer Vielzahl an Parametern. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 und 5.1.1 dargelegt, ist zudem die Auswertung der QMS-Daten bei hohen Bedeckung sehr schwierig, was eine quantitative Analyse der Haftkoeffizienten durch das Kisliuk-Modell beeinflussen kann. Außerdem stellt die von Kisliuk beschriebene Theorie ein stark vereinfachtes Modell dar, sodass ein Vergleich mit experimentellen Daten oft mit Vorsicht zu betrachten ist.



6 Ausblick

Für die nahe Zukunft würde sich die mikrokalorimetrische Untersuchung neuer Systeme anbieten, die durch die Erweiterung der Apparatur durch die Kühleinheit zugänglich wurden. Hier wären sowohl Toluol als auch p-, o- und m-Xylol auf Pt(111) bei 240 K interessante Systeme, um den Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe sowie des Substitutionsmusters des Xylols auf die Adsorptionswärmen und den Haftkoeffizienten zu analysieren. Apparativ wäre eine Überarbeitung der selbst konstruierten Sputterkanone sinnvoll, die eine verlässliche Ausrichtung des Ionenstrahls garantiert, um eine noch effizientere und reproduzierbarere Proben säuberung zu erhalten. Der dauerhafte Einbau einer fluoreszierenden Testprobe zur Abbildung des Ionenstrahls in die Probenpräparationskammer, an der zudem der auftreffende Ionenstrom gemessen werden kann, wäre zudem eine nützliche Ergänzung.

Mittelfristig wäre eine Modifikation der Molekularstrahlquelle von Vorteil, um ein homogenes Molekularstrahlprofil zu erhalten. Dies könnte zum Beispiel durch den Einsatz einer speziell angefertigten Mikrokanalplatte mit inhomogener Kanalverteilung gewährleistet werden, die in die Lochblende integriert wird. Zudem wäre die Konstruktion einer Probenkühlung für die LEED/AES-Halterung förderlich, um geordnete Überstrukturen der adsorbierten Phasen im LEED Muster sichtbar zu machen. Dadurch könnten prinzipiell strukturelle Änderungen innerhalb der Überstruktur in Abhängigkeit der Temperatur und des Bedeckungsgrads untersucht werden, was zu einem tieferen Verständnis der mikroskopischen Prozesse auf der Oberfläche führen würde.

Die langfristige, apparative Ausrichtung hängt von der zukünftigen, wissenschaftlichen Orientierung des Projekts ab. Soll die SCAC-Apparatur ein eigenständiges Forschungsgebiet bleiben, so wäre eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der adsorbierten Spezies sinnvoll. Hierfür würde sich die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) anbieten, die über die spektroskopische Analyse der adsorbierten Moleküle deren Bindungsverhältnisse und deren Orientierung zur Oberfläche aufdeckt. Dadurch könnten die über die SCAC-Experimente erhaltenen molaren Adsorptionswärmen den entsprechenden Bindungsverhältnissen zugeordnet werden, was eine wissenschaftlich fundiertere Interpretation der Ergebnisse zulässt.

Eine weitere Perspektive läge in dem apparativen Zusammenschluss der Mikrokalorimetrie mit der Apparatur zur massenselektierten Clusterdeposition. Dies würde die Möglichkeit eröffnen, molare Adsorptionswärmen von gasförmigen Komponenten an geträgerten Metallclustern zu messen, um daraus u.a. Rückschlüsse über die katalytische Aktivität dieser Nanopartikel im Vergleich zum Festkörper zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, 1994.
- [2] R. Schäfer und P. C. Schmidt, *Methods in Physical Chemistry*, WILEY-VCH Verlag, 2012.
- [3] M. C. Crowe und C. T. Campbell, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **4**, 41 (2011).
- [4] J. M. Thomas und W. M. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, 1996.
- [5] W. A. Brown, R. Kose und D. A. King, *Chem. Rev.* **98**, 797 (1998).
- [6] C. Borroni-Bird, N. Al-Sarraf, S. Andersoon und D. King, *Chem. Phys. Lett.* **183**, 516 (1991).
- [7] C. E. Borroni-Bird und D. A. King, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2177 (1991).
- [8] A. Stuck, C. Wartnaby, Y. Yeo, J. Stuckless, N. Al-Sarraf und D. King, *Surf. Sci.* **349**, 229 (1996).
- [9] S. Dixon-Warren, M. Kovar, C. Wartnaby und D. King, *Surf. Sci.* **307–309, Part A**, 16 (1994).
- [10] J. T. Stuckless, N. A. Frei und C. T. Campbell, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2427 (1998).
- [11] H. M. Ajo, H. Ihm, D. E. Moilanen und C. T. Campbell, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4471 (2004).
- [12] S. Diaz, J. Zhu, N. Shamir und C. T. Campbell, *Sens. Actuators, B* **107**, 454 (2005).
- [13] O. Lytken, W. Lew und C. T. Campbell, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2172 (2008).
- [14] J. T. Stuckless, D. E. Starr, D. J. Bald und C. T. Campbell, *Phys. Rev. B* **56**, 13496 (1997).
- [15] J. T. Stuckless, D. E. Starr, D. J. Bald und C. T. Campbell, *J. Chem. Phys.* **107**, 5547 (1997).

-
- [16] H. Ihm, H. M. Ajo, J. M. Gottfried, P. Bera und C. T. Campbell, *J. Chem. Phys.* **108**, 14627 (2004).
- [17] J. M. Gottfried, E. K. Vestergaard, P. Bera und C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17539 (2006).
- [18] A. Schießer, P. Hörtz und R. Schäfer, *Surf. Sci.* **604**, 2098 (2010).
- [19] W. Lew, O. Lytken, J. A. Farmer, M. C. Crowe und C. T. Campbell, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 024102 (2010).
- [20] E. M. Karp, T. L. Silbaugh und C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5208 (2013).
- [21] O. Lytken, H.-J. Drescher, R. Kose und J. M. Gottfried, *Surface Science Techniques*, chapter Adsorption Calorimetry on Well-Defined Surfaces, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2013.
- [22] J. H. Larsen, J. T. Ranney, D. E. Starr, J. E. Musgrove und C. T. Campbell, *Phys. Rev. B* **63**, 195410 (2001).
- [23] J. Zhu, J. A. Farmer, N. Ruzycki, L. Xu, C. T. Campbell und G. Henkelman, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2314 (2008).
- [24] J. A. Farmer, C. T. Campbell, L. Xu und G. Henkelman, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3098 (2009).
- [25] J. A. Farmer, J. H. Baricuatro und C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **114**, 17166 (2010).
- [26] J. A. Farmer und C. T. Campbell, *Science* **329**, 933 (2010).
- [27] M. Peter, J. M. Flores Camacho, S. Adamovski, L. K. Ono, K.-H. Dostert, C. P. O'Brien, B. Roldan Cuenya, S. Schauermann und H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 5175 (2013).
- [28] J.-H. Fischer-Wolfarth, J. A. Farmer, J. M. Flores-Camacho, A. Genest, I. V. Yudanov, N. Rösch, C. T. Campbell, S. Schauermann und H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **81**, 241416 (2010).
- [29] T. L. Silbaugh, E. M. Karp und C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3964 (2014).
- [30] O. Lytken, W. Lew, J. J. W. Harris, E. K. Vestergaard, J. M. Gottfried und C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10247 (2008).

-
- [31] E. M. Karp, T. L. Silbaugh, M. C. Crowe und C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20388 (2012).
- [32] E. M. Karp, C. T. Campbell, F. Studt, F. Abild-Pedersen und J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. C* **116**, 25772 (2012).
- [33] E. M. Karp, C. T. Campbell, F. Studt, F. Abild-Pedersen und J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. C* **116**, 25772 (2012).
- [34] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher und K. Jousten, *Handbuch Vakuumtechnik*, vieweg, 2000.
- [35] A. Schießer und R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 086103 (2009).
- [36] A. Schießer, *Aufbau und Erprobung einer Apparatur zur kalorimetrischen Messung von Adsorptionseenthalpien an Einkristallen*, Dissertation, 2011.
- [37] R. J. Wrobel und S. Becker, *Vacuum* **84**, 1258 (2010).
- [38] J. C. Vickerman und I. S. Gilmore, *Surface Analysis - The Principle Techniques*, WILEY-VCH Verlag, 2009.
- [39] R. Schröder, N. Schmitz-Pranghe und R. Kohlhaas, *Z. Metallk* **63**, 12 (1972).
- [40] P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95 (1957).
- [41] D. A. King und M. G. Wells, *Surf. Sci.* **29**, 454 (1972).
- [42] M. Lee, R. Guo und A. Bhalla, *J. Electroceram.* **2**, 229 (1998).
- [43] G. Comsa und R. David, *Surf. Sci. Rep.* **5**, 145 (1985).
- [44] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, 1988.
- [45] W. Lew, M. C. Crowe, E. Karp und C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **115**, 9164 (2011).
- [46] S. Bauer und B. Ploss, *J. Appl. Phys.* **68**, 6361 (1990).
- [47] H. Burkard und G. Pfister, *J. Appl. Phys.* **45**, 3360 (1974).
- [48] J.-H. Fischer-Wolfarth, J. Hartmann, J. A. Farmer, J. M. Flores-Camacho, C. T. Campbell, S. Schauer mann und H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 024102 (2011).
- [49] P. Hörtz und R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 074101 (2014).

-
- [50] M. Saeys, M.-F. Reyniers, G. B. Marin und M. Neurock, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7489 (2002).
- [51] C. Morin, D. Simon und P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* **107**, 2995 (2003).
- [52] W. Gao, W. T. Zheng und Q. Jiang, *J. Chem. Phys.* **129**, (2008).
- [53] A. Markovits und C. Minot, *Catal. Lett.* **91**, 225 (2003).
- [54] X.-Y. Han, J. Ren, D.-L. Cao und J.-P. Zhu, *J. Measur. Sci. Instrum.* **4**, 97 (2013).
- [55] B. Sexton und N. Avery, *Surf. Sci.* **129**, 21 (1983).
- [56] B. Sexton und A. Hughes, *Surf. Sci.* **140**, 227 (1984).
- [57] J. Yin, J. D. Krooswyk, X. Hu, R. J. Meyer und M. Trenary, *J. Phys. Chem. C* **116**, 19300 (2012).
- [58] J. M. Campbell, S. Seimanides und C. T. Campbell, *J. Chem. Phys.* **93**, 815 (1989).
- [59] M. Abon, J. Bertolini, J. Billy, J. Massardier und B. Tardy, *Surf. Sci.* **162**, 395 (1985).
- [60] M. C. Tsai und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2534 (1982).
- [61] N. C. Webbook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [62] S. Krähling, *Mikrokalorimetrie aromatischer Spezies auf Pt(111)*, Masterarbeit, 2011.
- [63] B. N. Storhoff und H. C. L. Jr., *Coord. Chem. Rev.* **23**, 1 (1977).
- [64] K. Murphy, S. Azad, D. Bennett und W. Tysoe, *Surf. Sci.* **467**, 1 (2000).
- [65] E. Ou, P. Young und P. Norton, *Surf. Sci.* **277**, 123 (1992).
- [66] K. Kishi, Y. Okino und Y. Fujimoto, *Surf. Sci.* **176**, 23 (1986).
- [67] C. M. Friend, J. Stein und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 767 (1981).
- [68] M. F. Mrozek, S. A. Wasileski und M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 12817 (2001), PMID: 11749539.
- [69] T. Solomun, K. Christmann und H. Baumgaertel, *J. Phys. Chem.* **93**, 7199 (1989).
- [70] C. M. Friend, E. L. Muetterties und J. Gland, *J. Phys. Chem.* **85**, 3256 (1981).

5. Mai 2015

Peter Hörtz
Blumenstraße 45
69115 Heidelberg

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Heidelberg, den 5. Mai 2015

5. Mai 2015

Peter Hörtz
Blumenstraße 45
69115 Heidelberg

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Heidelberg, den 5. Mai 2015

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE ANGABEN

Name:	Peter Hörtz
Geburtsdatum:	01. Dezember 1984
Geburtsort:	Darmstadt

PROMOTION

07/2010 - 07/2015	Promotion im Bereich der Physikalischen Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Schäfer an der TU Darmstadt, „ <i>Temperaturabhängige Adsorptionskalorimetrie zur Analyse mikroskopischer Adsorptionsvorgänge auf einkristallinen Metalloberflächen</i> “
-------------------	--

STUDIUM

02/2010	Diplomarbeit im Bereich der Physikalischen Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Rolf Schäfer an der TU Darmstadt, „ <i>Mikrokalorimetrische Untersuchung der Adsorption von aromatischen Molekülen auf polykristallinem Platin</i> “
08-09/2008	Wissenschaftliches Praktikum im Arbeitskreis von PD Dr. Matthias Köck (Biosciences Ecological Chemistry) am Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven
07/2007	Wissenschaftliches Praktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bieske (Physikalische Chemie) an der University of Melbourne
10/2004 – 02/2010	Chemiestudium Diplom-Chemie an der TU Darmstadt

SCHULBILDUNG

Jun. 1995 – Jun. 2004	Gymnasium Lichtenbergschule Darmstadt
-----------------------	---------------------------------------

Heidelberg, 17. Juli 2015